# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

## ABTEILUNG B: CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE



47. BAND HEFT 2/3 SEPTEMBER 1940

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES. LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

physik. Chem. (B)

Printed in Germany

# Inhalt.



---

## Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

*Karl Fredenhagen* und *Ellen Tramitz*, Der Aufbau einer Theorie der Lösungen. IV. Begründung und Bedeutung der VAN 'T HOFFschen Überdrucktheorie des osmotischen Drucks und Erwiderung auf die vorstehenden Einwände der Herren BODENSTEIN, BONHOEFFER und JOOS. (Eingegangen am 16. 7. 40.)

*Ernst Streck*, Über die Zerstörung des Strontiumsulfids. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 3. 9. 40.)

---

# Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Komplizierte Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

**Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Entstehen höhere Kosten, so müssen sie von den Herren Autoren getragen werden.**

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn an den Beginn jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

**Manuskripte erbeten an:**

**Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.**
**Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, bzw.**
**Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Am Kreuz 13, bzw.**
**Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Halle/Saale, Marsstraße 10.**

**Besprechungsexemplare bitten wir direkt dem Verlag zuzusenden!**

# Die photochemische Reaktion zwischen Brom und Chloral[1]).

Von

**H. Klug** und **H.-J. Schumacher.**

(Eingegangen am 2. 7. 40.)

Die photochemische Reaktion zwischen Brom und Chloral wurde zwischen 70° und 90° C untersucht. Als Reaktionsprodukte entstehen vorwiegend $CO$, $HBr$, $CCl_3Br$, $COBr_2$ und $CHCl_3$. Die Reaktion ist eine Kettenreaktion, die bei 90° C, einer absorbierten Lichtmenge von $3{\cdot}5 \cdot 10^{13}\ h\nu/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ und Drucken des Chlorals und Broms von 100 mm $Hg$ eine Quantenausbeute von etwa 120 Molekülen/$h\nu$ besitzt. Der Temperaturkoeffizient je 10° Temperaturerhöhung beträgt 1·57. Die Geschwindigkeit der $CO$-Entwicklung zu Beginn der Reaktion, also bei Abwesenheit von $CHCl_3$, $CCl_3Br$ und $HBr$, folgt der Gleichung

$$\frac{d[CO]}{dt} = k[J_{\text{abs.}}]^{1/2}[CCl_3CHO].$$

Es wird ein Reaktionsschema aufgestellt und die Teilreaktionen diskutiert.

Im Verlauf von systematischen Untersuchungen über die Lichtreaktionen der Halogene mit aliphatischen Verbindungen, die mit dem Zwecke durchgeführt wurden, den Mechanismus dieser photochemischen Reaktionen festzustellen, hatten Alexander und Schumacher[2]) die photochemische Reaktion zwischen Chlor und Chloral untersucht.

Die folgende Arbeit befaßt sich mit der Kinetik der Reaktion zwischen Brom und Chloral.

## Die Apparatur.

Bei Untersuchungen derartiger Reaktionen hatte sich eine Apparatur bewährt, die bereits von Müller und Schumacher[3]) beschrieben worden ist. Die hier verwendete Apparatur war dieser weitgehend ähnlich.

Als Reaktionsgefäß diente ein solches aus Quarz von zylindrischer Form (Länge 3·4 cm, Durchmesser 7·7 cm, Inhalt einschließlich der Zuleitungen 159·5 cm³) mit planen aufgeschmolzenen Stirnwänden.

Die Reaktion konnte, da sie unter Druckzunahme verläuft, manometrisch verfolgt werden. Es erwies sich jedoch als notwendig,

---

[1]) D 30. [2]) W. A. Alexander und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 57. [3]) K. L. Müller und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 455; (B) **39** (1938) 352.

außerdem noch chemische Analysen der Reaktionsprodukte durchzuführen.

Belichtet wurde mit einer Quarz-Quecksilberlampe von Heraeus, Hanau, die in end-on-Stellung brannte und mit 2·95 A bei 136 Volt belastet wurde. Mit Hilfe geeigneter Linsen und Blenden und den Filtern BG 19 (2 mm), BG 17 (3 mm), BG 12 (2 mm), GG 3 (2 mm) von Schott u. Gen., Jena, wurde ein homogenes, schwach konvergentes Strahlenbündel der Wellenlänge 436 m$\mu$ ausgesondert. Die Filter BG 19 (2 mm) und BG 17 (3 mm) dienten zur Absorption der Wärmestrahlung.

Die Lichtintensität wurde mit einer Flächenthermosäule (Fläche 38·3 cm$^3$), die gegen eine Kohlefadenlampe des Bureau of Standards, Washington, D.C., geeicht war, gemessen. Die Intensität $J_0$ des in das Reaktionsgefäß eintretenden Lichtes betrug $6 \cdot 10^{15}\, h\nu/\mathrm{sec}$.

## Darstellung und Reinigung der Gase.

Das Chloral war reinstes Produkt von Kahlbaum. Es wurde zunächst bei Atmosphärendruck (K.P. 96·5°) destilliert, dann noch einige Male bei kleinen Drucken unter Luftausschluß zur Trocknung über Phosphorpentoxyd geleitet und schließlich noch zweimal im Vakuum fraktioniert destilliert.

Brom wurde, wie bei Müller und Schumacher[1]) beschrieben, gereinigt.

Bromwasserstoff wurde aus 67%iger Bromwasserstoffsäure hergestellt, die durch Destillation über Phosphorpentoxyd vom Wasser und dann durch mehrmalige fraktionierte Destillation von Luft und Brom befreit wurde.

Der Sauerstoff wurde elektrolytisch aus Kalilauge hergestellt. Er wurde durch erhitzten Palladiumasbest geleitet und so von mitgerissenem Wasserstoff befreit und hierauf mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Das Trichlorbrommethan wurde durch Behandeln von Tetrachlorkohlenstoff mit Aluminiumbromid bei Zimmertemperatur dargestellt und, wie bei Vesper und Rollefson[2]) beschrieben, gereinigt und destilliert.

Das Trichloracetylbromid wurde aus Trichloressigsäure durch Umsetzung mit Phosphortribromid erhalten und mehrere Male fraktioniert destilliert (K.P. = 143° C).

Der Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet, dann über erhitztes Kupfer und schließlich durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle geleitet.

Das Kohlendioxyd wurde aus Magnesit (zur Analyse, Merck) durch Erhitzen auf 400 bis 500° im Hochvakuum dargestellt und zweimal unter dauerndem Abpumpen sublimiert.

---

1) K. L. Müller und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 352.
2) H. G. Vesper und G. K. Rollefson, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1455.

## Die Versuche und die Versuchsergebnisse.

Die Versuche wurden bei 70° und 90° C durchgeführt. Es ergab sich, daß in diesem Temperaturgebiet für die in Frage kommenden Reaktionszeiten noch keine thermische Reaktion zwischen Chloral und Brom auftritt, auch wurde im Anschluß an eine Belichtung keine Dunkelreaktion beobachtet.

Die Lichtreaktion war mit einer Drucksteigerung verbunden, deren Höhe vom Verhältnis Brom zu Chloral abhängig war. Die relative Druckerhöhung nach Reaktionsende stieg mit wachsendem Chloralüberschuß an. Bei einem Verhältnis Brom zu Chloral von 4:1 betrug die Gesamtdruckerhöhung 62% vom Anfangsdruck des Chlorals, bei einem Verhältnis 1:1 betrug sie 85% und bei einem solchen von 1:3 etwa 99%. Ein Druckanstieg von mehr als 100% des Chlorals wurde niemals erreicht.

Da die Versuche gut reproduzierbar waren und keine Induktionsperioden auftraten, konnte angenommen werden, daß die Reaktionsgase frei von hemmenden Verunreinigungen waren. Es mußte jedoch sorgfältig darauf geachtet werden, daß keine Luft in die Apparatur eindrang, denn schon Spuren von Sauerstoff hemmen die Reaktion in beträchtlichem Maße.

Die Wand zeigte ebenfalls einen charakteristischen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, insofern nämlich, als die Versuche nur dann reproduzierbar waren, wenn entweder das Reaktionsgefäß sehr lange auf Hochvakuum gepumpt worden war, oder aber wenn von den Reaktionsprodukten des vorangegangenen Versuches ein Druck von etwa 1 bis 2 mm zurückgeblieben war. Die Gefäßoberfläche war offenbar nunmehr in einen gleichmäßig aktiven bzw. inaktiven Zustand versetzt worden.

Die Art der Reaktionsprodukte wurde durch Titration und Gasanalyse festgestellt. Die Reaktionsprodukte wurden zu diesem Zwecke durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle gepumpt, die abgeschmolzen und deren Inhalt dann durch Titration auf Brom und Säuregehalt untersucht wurde. Die nicht kondensierbaren Gase konnten mit einer Töpler-Pumpe in eine Gasbürette gebracht und dann analysiert werden.

Es wurde nahezu ebensoviel Kohlenoxyd gefunden, wie der Druckzunahme entsprach (etwa 10% weniger). Das Fehlen von 10% entspricht der Ungenauigkeit der Gasanalyse. Es kann daher an-

genommen werden, daß in erster Näherung die Gesamtdruckzunahme gleich der entstandenen Kohlenoxydmenge ist.

Die gefundene Kohlenoxydmenge deutet darauf hin, daß die der Reaktion zwischen Chloral und Chlor[1]) analoge Bruttoreaktion (1) stattgefunden hat.

$$CCl_3CHO + Br_2 = CCl_3Br + CO + HBr. \qquad (1)$$

Wie schon erwähnt, hängt die Höhe der Gesamtdruckzunahme von dem Verhältnis des Anfangsdruckes des Broms zum Chloral ab. Ferner ergab die Titration, daß stets bedeutend mehr Säure vorhanden war, als man nach Reaktion (1) hätte erwarten können, und daß selbst bei Versuchen mit einem erheblichen Überschuß an Chloral noch ein Bromrest übrig blieb. Hieraus folgt, daß die Gesamtreaktion nicht durch den alleinigen Ablauf der Bruttoreaktion (1) dargestellt werden kann (siehe Tabelle 1).

Es müssen vielmehr außer (1) noch weitere Reaktionen stattfinden. Zunächst muß angenommen werden, daß zum mindesten noch eine Reaktion stattfindet, die Chloral verbraucht und Säure liefert, aber ohne Druckzunahme verläuft. Die Reaktionen zwischen Brom und Chloral, die dieser Forderung entsprechen, sind die Reaktionen (2) und (2a).

$$CCl_3CHO + Br_2 = CCl_3COBr + HBr. \qquad (2)$$

$$CCl_3CHO + 2\,Br_2 = CCl_3Br + HBr + COBr_2. \qquad (2a)$$

Eine Reaktion der Art $CCl_3CHO + Br_2 = CCl_2BrCOCl + HBr$ bzw. $CCl_3CHO + Br_2 = CClBr_2COCl + HCl$ ist formal ebenfalls möglich, aber sehr unwahrscheinlich.

Welche der Reaktionen (2) und (2a) stattfindet, kann durch Analyse der Reaktionsprodukte und durch zusätzliche Versuche entschieden werden. Wie spätere Versuche (siehe S. 82) zeigen, wirkt zugesetztes Trichloracetylbromid stets hemmend auf den Reaktionsablauf, während dies die Reaktionsprodukte nur in sehr geringem Maße tun. Es läßt sich ferner nachweisen, daß bei der Hydrolyse der Reaktionsprodukte große Mengen von $CO_2$ entstehen, die nur aus dem $COBr_2$ stammen können. Aus diesen Gründen muß man der Reaktion (2a) vor (2) den Vorzug geben.

Die Gesamtdruckzunahme bei den Versuchen mit überschüssigem Chloral, die erheblich größer sein kann als der Druck des zugegebenen

[1]) W. A. Alexander und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 57.

Broms, kann nur durch die Annahme einer weiteren Bruttoreaktion etwa der Art (3) erklärt werden.

$$CCl_3CHO + Br_2 = CCl_3H + CO + Br_2. \quad (3)$$

Nur so erhält man eine Druckzunahme ohne Bromverbrauch.

Nach Abbruch oder nach Beendigung einer Reaktion sind also die folgenden Stoffe als Reaktionsprodukte zu erwarten:

$$CCl_3Br,\ CO,\ HBr,\ COBr_2 \text{ und } CCl_3H.$$

Chloroform, Bromphosgen und Trichlorbrommethan sind, wie sich analytisch zeigen läßt, in vergleichbaren Mengen in den Reaktionsprodukten enthalten.

Es ist nun ohne weiteres möglich, aus den Ergebnissen der Titration und der Gasanalyse und aus der Druckzunahme die jeweilige Konzentration dieser Produkte zu berechnen. Bezeichnet man den Enddruck mit $P_e$, so erhält man folgende Beziehungen:

$$P_e = [CCl_3Br] + [CCl_3H] + [HBr] + [COBr_2] + [CO] + [Br_2\text{-Rest}] + [CCl_3CHO\text{-Rest}].$$

$$[CCl_3CHO \text{ Anfang}] = [CCl_3Br] + [CCl_3H] + [CCl_3CHO\text{-Rest}].$$

$$[CO] + [COBr_2] = [CCl_3Br] + [CCl_3H].$$

$$[\text{Säure}] = [HBr] + 2\,[COBr_2].$$

$$[Br_2 \text{ verbraucht}] = {}^1/_2\,[HBr] + {}^1/_2\,[CCl_3Br] + [COBr_2].$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen kann man die einzelnen Konzentrationen berechnen.

(1) $[COBr_2] = [CCl_3CHO\text{-Anfang}] + [Br_2\text{-Rest}] + [\text{Säure}] + [CO] - P_e$.

Hierbei ist $[CO]$ gleich der Druckzunahme gesetzt. Durch Titration wurde $[Br_2\text{-Rest}]$ und [Säure] festgestellt. Unter „[Säure]" versteht sich die Gesamtsäuremenge, also der bei der Lichtreaktion entstehende und der bei der Titration aus Bromphosgen durch Verseifung entstehende Bromwasserstoff.

(2) $[HBr] = [\text{Säure}] - 2\,[COBr_2]$.

(3) $[CCl_3Br] = [2\ Br_2 \text{ verbraucht}] - [\text{Säure}]$.

(4) $[CCl_3H] = [CO] + [COBr_2] - [CCl_3Br]$.

(5) $[CCl_3CHO\text{-Rest}] = [CCl_3CHO\text{-Anfang}] - [CCl_3Br] - [CCl_3H]$.

In Tabelle 1 sind nun alle Versuche, die titriert wurden, oder von denen eine Gasanalyse gemacht wurde, zusammengestellt und die Konzentrationen der Reaktionsprodukte für diese Versuche nach obenstehenden Gleichungen (1) bis (5) berechnet worden.

Tabelle 1.

| Versuch Nr. | 179 | 130 | 136 | 100 | 109 | 113 | 111 | 152 | 114 | 115 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CCl_3CHO$ | 26·6 | 50·5 | 50·2 | 100·3 | 98·9 | 99·7 | 100·9 | 100·3 | 200·5 | 200·9 |
| $Br_2$ | 99·7 | 100·9 | 100·9 | 99·7 | 100·3 | 100·3 | 99·7 | 100·2 | 99·4 | 100·0 |
| $\Sigma \Delta t$ | 43·0 | 3·5 | 80·0 | 2·0 | 4·5 | 9·0 | 20·0 | 150·0 | 1·0 | 2·25 |
| $\Delta p / \Delta t$[1] | 2·7 | 6·8 | 6·2 | 11·0 | 11·8 | 11·5 | 11·0 | 11·5 | 20·2 | 20·7 |
| $\Sigma \Delta p$ | 16·5 | 19·8 | 38·8 | 21·4 | 43·0 | 62·7 | 77·5 | 85·8 | 20·2 | 42·8 |
| $Br_2$ verbr. | 21·0 | 24·9 | 44·8 | 25·7 | 50·0 | 69·8 | 80·6 | 70·4 | 23·3 | 47·5 |
| Säure | 33·0 | 34·2 | 61·0 | 34·0 | 63·2 | 86·6 | 98·0 | 86·6 | 28·8 | 55·4 |
| $CO$ | — | — | — | — | 30·5 | — | 73·0 | — | — | — |
| $CCl_3CHO$-Rest | 0 | 21·4 | 0 | 70·6 | 42·7 | 20·2 | 6·0 | 0 | 174·8 | 150·2 |
| $Br_2$-Rest | 78·7 | 74·5 | 56·1 | 74·0 | 56·3 | 30·5 | 19·1 | 29·8 | 76·1 | 52·5 |
| $CO$ | 16·5 | 19·8 | 38·8 | 21·4 | 43·0 | 62·7 | 77·5 | 85·8 | 20·2 | 42·8 |
| $CCl_3H$ | 19·5 | 13·5 | 26·4 | 12·3 | 19·4 | 26·5 | 31·7 | 46·8 | 7·9 | 11·1 |
| $CCl_3Br$ | 9·0 | 15·6 | 28·6 | 17·4 | 36·8 | 53·0 | 63·2 | 54·2 | 17·8 | 39·6 |
| $HBr$ | 9·0 | 15·6 | 28·6 | 17·4 | 36·8 | 53·0 | 63·2 | 54·2 | 17·8 | 39·6 |
| $COBr_2$ | 12·0 | 9·3 | 16·2 | 8·3 | 13·2 | 16·8 | 17·4 | 16·2 | 5·5 | 7·9 |
| $P_e$ berechnet | 144·7 | 169·7 | 194·7 | 221·4 | 242·2 | 262·7 | 278·1 | 287·0 | 320·1 | 343·7 |
| $P_e$ gemessen | 142·8 | 169·7 | 189·9 | 221·4 | 242·2 | 262·7 | 278·1 | 286·3 | 320·1 | 343·7 |

Die Drucke sind hierbei in Millimeter Quecksilber bei Versuchstemperatur (90° C) angegeben. $\Sigma \Delta t$ bedeutet die Versuchszeit in Minuten. „$P_e$ gemessen" ist der am Manometer abgelesene Enddruck, „$P_e$ berechnet" die Summe der einzelnen berechneten Drucke.

Eine ähnliche Tabelle läßt sich aufstellen, wenn man annimmt, daß Reaktion (2), die zur Bildung von Trichloracetylbromid führt, an Stelle von Reaktion (2a) stattfindet.

Die Ergebnisse der Titration und der Berechnung sollen an einem Beispiel erläutert werden. Es wurden z. B. fünf Versuche mit den jeweils gleichen Anfangsdrucken 100 mm Brom und Chloral an verschiedenen Stellen unterbrochen und die Reaktionsprodukte titriert, der Versuch 100 nach 21·4 mm Druckzunahme, der Versuch 109 nach 43·0 mm, der Versuch 113 nach 62·7 mm, der Versuch 111 nach 77·5 mm und schließlich der Versuch 152 am Ende der Reaktion nach 85·8 mm Umsatz.

Es zeigte sich, daß die Konzentration des $HBr$ in allen Fällen nahezu gleich der des $CCl_3Br$ ist, daß aber nach 20 Minuten Be-

[1]) $\Delta p / \Delta t$ bedeutet mittlere Geschwindigkeit während der ersten Minute.

Tabelle 1.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 168 | 123 | 122 | 169 | 84 | 82 | 90 | 86 | 82 | 152 | 94 |
| 200·4 | 302·7 | 301·8 | 301·0 | 50·0 | 50·5 | 50·3 | 50·6 | 50·5 | 100·3 | 149·8 |
| 100·8 | 99·5 | 100·8 | 100·2 | 25·8 | 53·6 | 100·8 | 150·9 | 53·6 | 100·2 | 148·9 |
| 967·5 | 1·0 | 1·75 | 573·0 | 142·0 | 108·0 | 143·5 | 131·0 | 108·0 | 150·0 | 98·0 |
| 19·6 | 24·3 | 24·1 | 24·3 | 5·6 | 8·2 | 7·2 | 5·3 | 8·2 | 11·5 | 12·2 |
| 179·3 | 24·3 | 40·5 | 292·4 | 45·0 | 42·8 | 38·2 | 32·5 | 42·8 | 85·8 | 127·7 |
| 78·8 | 27·1 | 44·0 | 86·0 | 19·9 | 35·2 | 43·8 | 45·0 | 35·2 | 70·4 | 104·5 |
| 96·6 | 31·3 | 49·7 | 103·0 | 23·9 | 43·6 | 60·3 | 68·0 | 43·6 | 86·6 | 130·6 |
| 163·0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 0 | 274·2 | 255·6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 22·0 | 72·4 | 56·8 | 14·2 | 5·9 | 18·4 | 57·0 | 105·9 | 18·4 | 29·8 | 44·4 |
| 179·3 | 24·3 | 40·5 | 292·4 | 45·0 | 42·8 | 38·2 | 32·5 | 42·8 | 85·8 | 127·7 |
| 136·1 | 5·6 | 7·9 | 240·4 | 33·1 | 24·4 | 27·2 | 33·5 | 24·4 | 46·8 | 75·4 |
| 61·0 | 22·9 | 38·3 | 69·0 | 15·9 | 26·8 | 27·4 | 22·0 | 26·8 | 54·2 | 78·4 |
| 61·0 | 22·9 | 38·3 | 69·0 | 15·9 | 26·8 | 27·4 | 22·0 | 26·8 | 54·2 | 78·4 |
| 17·8 | 4·2 | 5·7 | 17·0 | 4·0 | 8·4 | 16·4 | 23·0 | 8·4 | 16·2 | 26·1 |
| 477·2 | 426·5 | 443·1 | 702·0 | 119·8 | 147·6 | 193·6 | 238·9 | 147·6 | 287·0 | 430·4 |
| 480·5 | 426·5 | 443·1 | 693·6 | 120·8 | 146·9 | 189·3 | 234·0 | 146·9 | 286·3 | 426·4 |

lichtung die verbrauchte Brommenge um etwa 10 mm größer ist, als nach 150 Minuten Belichtung, und die Trichlorbrommethan- und Bromwasserstoffmenge im letzteren Falle (Versuch 152) um 10 mm kleiner ist als im Versuch 111. Es muß also noch eine Reaktion stattfinden, die unter Verbrauch von Bromwasserstoff und Trichlorbrommethan Brom zurückbildet. Eine solche Reaktion wäre z. B. die Reaktion

$$CCl_3Br + HBr = CCl_3H + Br_2\,{}^{1)}. \qquad (4)$$

Die gleichen Ergebnisse findet man in den fünf Versuchen mit einem Anfangsdruck von 200 mm für Chloral und 100 mm für Brom, die ebenfalls an verschiedenen Stellen unterbrochen und titriert wurden (Versuche 114, 115, 112, 98, 168).

Zu bemerken ist noch, daß in den Versuchen 179, 136, 152, 168, 169, 84, 82, 90, 86, 94 „$P_e$ gemessen" nicht vollkommen mit $P_e$ berechnet übereinstimmt. Bei diesen Versuchen wurde [$CCl_3CHO$-Rest] gleich Null gesetzt, da eine Druckzunahme auch nach mehrstündiger

[1]) Reaktion (4) ist bei der Berechnung der Konzentrationen der Versuchsdaten nicht zu berücksichtigen. Reaktion (4) kann aus den Reaktionen (2) und (3) formal aufgebaut werden.

Belichtung nicht mehr stattfand, man also annehmen kann, daß sämtliches Chloral umgesetzt ist. Die Abweichung des gemessenen vom berechneten Enddruck ist gering und hält sich durchaus innerhalb der Fehlergrenze.

**Einfluß der Chloral- und der Bromkonzentration auf die Reaktion.**

In den nachstehenden Versuchen wurden bei gleichem Bromdruck die Anfangsdrucke des Chlorals zwischen 25 und 300 mm variiert. Es zeigte sich, daß die Geschwindigkeit der Druckzunahme nahezu proportional mit dem Chloraldruck verläuft.

Nr. 52. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 24{\cdot}8$ mm; $Br_2 = 98{\cdot}7$ mm;
$P = 123{\cdot}5$ mm.

| $\Sigma\Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 123·5 | — |
| 1·0 | 127·1 | 3·6 |
| 2·5 | 131·2 | 2·7 |
| 5·0 | 135·0 | 1·5 |
| 11·0 | 138·2 | 0·5 |

Nr. 70. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 50{\cdot}3$ mm; $Br_2 = 99{\cdot}9$ mm;
$P = 150{\cdot}2$ mm.

| $\Sigma\Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 150·2 | — |
| 0·5 | 153·7 | 7·0 |
| 1·0 | 156·7 | 6·0 |
| 1·75 | 161·1 | 5·9 |
| 2·5 | 164·4 | 4·4 |
| 3·5 | 168·3 | 3·9 |
| 5·0 | 173·0 | 3·1 |
| 7·0 | 177·2 | 2·1 |
| 11·0 | 180·4 | 0·8 |

Nr. 63. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 100{\cdot}9$ mm; $Br_2 = 100{\cdot}3$ mm;
$P = 201{\cdot}2$ mm.

| $\Sigma\Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 201·2 | — |
| 0·5 | 207·4 | 12·4 |
| 1·0 | 213·4 | 12·0 |
| 1·5 | 218·8 | 11·2 |
| 2·0 | 224·1 | 10·6 |
| 2·5 | 229·2 | 10·2 |
| 3·0 | 233·6 | 8·8 |
| 3·5 | 237·6 | 8·0 |
| 4·25 | 243·4 | 7·8 |
| 5·0 | 247·6 | 5·6 |
| 6·0 | 252·5 | 4·9 |
| 7·5 | 258·5 | 4·0 |
| 9·5 | 264·0 | 2·8 |
| 12·5 | 268·8 | 1·6 |
| 20·0 | 273·4 | 0·6 |

Nr. 87. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 150{\cdot}5$ mm; $Br_2 = 100{\cdot}0$ mm;
$P = 250{\cdot}5$ mm.

| $\Sigma\Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 250·5 | — |
| 0·25 | 255·1 | 18·4 |
| 0·5 | 259·5 | 17·6 |
| 0·75 | 262·8 | 17·2 |
| 1·0 | 267·0 | 16·8 |
| 1·25 | 271·1 | 16·4 |
| 1·5 | 275·1 | 16·0 |
| 1·75 | 279·0 | 15·6 |
| 2·0 | 282·9 | 13·6 |
| 2·25 | 286·4 | 13·2 |
| 2·75 | 292·9 | 11·6 |
| 3·25 | 298·5 | 11·2 |
| 3·75 | 304·3 | 11·6 |
| 4·25 | 309·2 | 9·8 |
| 5·0 | 315·3 | 8·1 |
| 5·75 | 320·5 | 6·9 |
| 6·5 | 325·3 | 6·5 |
| 7·5 | 330·3 | 5·0 |

Nr. 78. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 201{\cdot}6$ mm; $Br_2 = 100{\cdot}2$ mm;
$P = 301{\cdot}8$ mm.

| $\Sigma \Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 301·8 | — |
| 0·25 | 307·7 | 23·6 |
| 0·5 | 313·5 | 23·2 |
| 0·75 | 319·2 | 22·8 |
| 1·0 | 324·6 | 21·6 |
| 1·25 | 330·2 | 22·4 |
| 1·5 | 335·2 | 20·0 |
| 1·75 | 339·7 | 18·0 |
| 2·0 | 344·1 | 17·6 |
| 2·25 | 348·5 | 17·6 |
| 2·5 | 352·7 | 16·8 |
| 2·75 | 356·8 | 16·4 |
| 3·0 | 360·3 | 15·2 |
| 3·25 | 364·2 | 14·4 |
| 3·75 | 369·6 | 10·8 |
| 4·75 | 374·7 | 10·2 |
| 5·25 | 379·3 | 9·2 |
| 5·75 | 383·0 | 7·4 |
| 6·5 | 386·0 | 6·0 |
| 7·5 | 389·8 | 5·1 |
| 9·0 | 393·9 | 4·1 |
| 11·0 | 398·4 | 3·0 |
| 15·0 | 402·4 | 2·0 |
| 23·0 | 407·3 | 1·2 |

Nr. 80. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 301{\cdot}7$ mm; $Br_2 = 101{\cdot}1$ mm;
$P = 402{\cdot}8$ mm.

| $\Sigma \Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 402·8 | — |
| 0·25 | 409·9 | 28·4 |
| 0·5 | 416·8 | 27·6 |
| 0·75 | 423·6 | 27·2 |
| 1·0 | 430·3 | 26·8 |
| 1·25 | 436·8 | 26·0 |
| 1·5 | 443·2 | 25·6 |
| 1·75 | 449·1 | 23·6 |
| 2·0 | 454·4 | 21·2 |
| 2·25 | 459·3 | 19·6 |
| 2·5 | 464·2 | 19·6 |
| 2·75 | 468·6 | 17·6 |
| 3·0 | 472·5 | 16·6 |
| 3·25 | 476·3 | 15·2 |
| 3·5 | 479·3 | 12·0 |
| 4·0 | 485·3 | 12·0 |
| 4·5 | 489·7 | 8·8 |
| 5·0 | 493·4 | 7·4 |
| 5·5 | 497·0 | 7·2 |
| 6·25 | 500·6 | 4·8 |
| 7·0 | 503·0 | 3·2 |
| 8·0 | 505·7 | 2·7 |
| 11·0 | 510·8 | 1·7 |
| 18·0 | 516·3 | 0·8 |

In den folgenden Versuchen wurden bei gleichem Chloraldruck die Anfangsdrucke des Broms von 25 bis 200 mm variiert. Die Lichtabsorption betrug bei einem Bromdruck von 25 mm 72%, bei einem solchen von 50 mm 92%, bei einem solchen von 75 mm 98% und bei Drucken oberhalb von 100 mm praktisch 100%.

Nr. 84. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 50{\cdot}0$; mm; $Br_2 = 25{\cdot}8$ mm;
$P = 75{\cdot}8$ mm.

| $\Sigma \Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 75·8 | — |
| 0·75 | 80·0 | 5·6 |
| 1·5 | 83·6 | 4·8 |
| 2·5 | 87·3 | 3·7 |
| 3·5 | 90·1 | 2·8 |
| 5·0 | 92·9 | 1·9 |
| 7·0 | 95·7 | 1·4 |
| 12·0 | 98·7 | 0·6 |

Nr. 82. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 50{\cdot}5$ mm; $Br_2 = 53{\cdot}6$ mm;
$P = 104{\cdot}1$ mm.

| $\Sigma \Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 104·1 | — |
| 0·5 | 108·3 | 8·4 |
| 1·0 | 112·3 | 8·0 |
| 1·5 | 115·7 | 6·8 |
| 2·0 | 118·5 | 5·6 |
| 2·5 | 121·2 | 5·4 |
| 3·25 | 124·8 | 4·8 |
| 4·0 | 127·4 | 3·5 |
| 5·0 | 130·5 | 3·1 |
| 6·5 | 134·1 | 2·4 |
| 8·5 | 137·3 | 1·6 |
| 13·5 | 141·6 | 0·9 |

Nr. 70. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 50·3$ mm; $Br_2 = 99·9$ mm;
$P = 150·2$ mm.

| $\Sigma \Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 150·2 | — |
| 0·5 | 153·7 | 7·0 |
| 1·0 | 156·7 | 6·0 |
| 1·75 | 161·1 | 5·9 |
| 2·5 | 164·4 | 4·4 |
| 3·5 | 168·3 | 3·9 |
| 5·0 | 173·0 | 3·1 |
| 7·0 | 177·2 | 2·1 |
| 11·0 | 180·4 | 0·8 |

Nr. 86. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 50·6$ mm; $Br_2 = 150·9$ mm;
$P = 201·5$ mm.

| $\Sigma \Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 201·5 | — |
| 0·5 | 204·5 | 6·0 |
| 1·0 | 206·8 | 4·6 |
| 1·75 | 210·1 | 4·4 |
| 2·5 | 213·0 | 3·9 |
| 3·5 | 216·8 | 3·8 |
| 5·0 | 220·9 | 2·7 |
| 7·0 | 225·1 | 2·1 |
| 11·0 | 229·8 | 1·2 |

Nr. 89. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 49·3$ mm; $Br_2 = 201·0$ mm;
$P = 250·3$ mm.

| $\Sigma \Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 250·3 | — |
| 0·5 | 252·8 | 5·0 |
| 1·25 | 256·0 | 4·3 |
| 2·25 | 259·6 | 3·6 |
| 3·5 | 263·5 | 3·1 |
| 5·0 | 267·2 | 2·5 |
| 7·25 | 270·9 | 1·7 |
| 12·0 | 275·9 | 1·1 |
| 20·0 | 278·5 | 0·3 |

Bei einem konstanten Chloralanfangsdruck von 50 mm steigt die Geschwindigkeit der Druckerhöhung mit wachsenden Bromdrucken schwach an, durchläuft bei gleichen Anfangsdrucken für Brom und Chloral ein Maximum und fällt bei weiterem Anwachsen des Bromdruckes wieder langsam ab.

Das wird durch eine zweite Versuchsreihe mit einem konstanten Chloralanfangsdruck von 100 mm bestätigt.

An Hand der Tabelle 1 soll der Einfluß der Chloral- und der Bromkonzentration auf die Bildung der einzelnen Reaktionsprodukte erläutert werden.

Wie die Versuche 82, 152, 94 zeigen, ist die am Reaktionsende gebildete Menge der einzelnen Reaktionsprodukte unabhängig vom Gesamtdruck. In den drei Versuchen ist nämlich das Verhältnis Chloral zum Brom immer 1:1, und zwar hat sich im Versuch 94 mit Anfangsdrucken für Brom und Chloral von 150 mm von jedem Reaktionsprodukt dreimal so viel gebildet wie im Versuch 82 mit Anfangsdrucken von je 50 mm.

Die Versuche 136, 152, 168, 169 zeigen, daß bei gleichbleibendem Bromdruck die am Ende der Reaktion gebildete Chloroform- und

Kohlenoxydmenge abhängig ist von dem Verhältnis der Anfangsdrucke des Chlorals zum Brom. So haben sich z. B. im Versuch 136 bei einem Chloralanfangsdruck von 50·2 mm 38·8 mm Kohlenoxyd und 26·4 mm Chloroform gebildet, im Versuch 168 aber bei einem Chloralanfangsdruck von 200·4 mm 179·3 mm Kohlenoxyd und 136·1 mm Chloroform. Je größer also der Wert des Verhältnisses von Chloral zum Brom ist, um so größer ist die prozentual gebildete Kohlenoxyd- und Chloroformmenge.

Die am Ende der Reaktion gebildete Trichlorbrommethan- und Bromwasserstoffmenge steigt, wie die oben angeführten Versuche zeigen, bei konstantem Bromdruck prozentual nur in geringem Maße mit wachsendem Chloraldruck.

Die Bildung von Bromphosgen ist ausschließlich von der Bromkonzentration abhängig, wie die Versuche 84, 82, 90 und 86 bestätigen.

**Der Einfluß des Gesamtdruckes.**

Um zu erfahren, ob der Gesamtdruck einen Einfluß auf die Geschwindigkeit hat, wurde eine Reihe von Versuchen mit Zusatz von Stickstoff und Kohlendioxyd durchgeführt.

Versuch Nr. 150. $T = 90°$ C; $CCl_3CHO = 98·5$ mm; $Br_2 = 100·5$ mm; $N_2 = 301·3$ mm; $P = 500·3$ mm.

| $\Sigma \Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 500·3 | — |
| 0·5 | 506·0 | 11·4 |
| 1·0 | 511·7 | 11·4 |
| 1·5 | 517·3 | 11·2 |
| 2·0 | 522·8 | 11·0 |
| 2·5 | 527·8 | 10·0 |
| 3·0 | 532·6 | 9·6 |
| 3·5 | 537·1 | 9·0 |
| 4·0 | 541·2 | 8·2 |
| 4·5 | 544·7 | 7·0 |
| 5·25 | 550·1 | 7·2 |
| 6·0 | 554·4 | 5·7 |
| 7·0 | 559·5 | 5·1 |
| 8·0 | 564·3 | 4·8 |
| 9·0 | 568·0 | 3·7 |
| 10·5 | 571·9 | 2·6 |
| 13·0 | 577·2 | 2·1 |
| 17·0 | 582·0 | 1·2 |
| 25·0 | 587·1 | 0·6 |
| 35·0 | 589·3 | 0·2 |

Tabelle 2.

| Versuch Nr. | 152 | 188 |
|---|---|---|
| $CCl_3CHO$ . . . . . | 100·3 | 101·4 |
| $Br_2$ . . . . . . . . . | 100·2 | 98·2 |
| $N_2$ . . . . . . . . . | 0 | 299·1 |
| $\Sigma \Delta t$ . . . . . . . . | 150·0 | 94·0 |
| $\Delta p/\Delta t$ . . . . . . . | 11·5 | 10·7 |
| $\Sigma \Delta p$. . . . . . . . . | 85·8 | 90·9 |
| $Br_2$ verbr. . . . . . | 70·4 | 74·8 |
| Säure . . . . . . . | 86·6 | 92·4 |
| $CCl_3CHO$-Rest . . . | 0 | 0 |
| $Br_2$-Rest . . . . . | 29·8 | 23·4 |
| $CCl_3Br$ . . . . . . | 54·2 | 57·2 |
| $CO$ . . . . . . . . | 85·8 | 90·9 |
| $HBr$ . . . . . . . | 54·2 | 57·2 |
| $COBr_2$ . . . . . . | 16·2 | 17·6 |
| $CCl_3H$ . . . . . . | 46·8 | 51·3 |
| $P_e$ berechnet . . . . | 287·0 | 596·7 |
| $P_e$ gemessen . . . . | 286·3 | 589·6 |

Wie ein Vergleich der Versuche 150 (S. 77) und 152 (S. 79) zeigt, hat die Erhöhung des Gesamtdruckes praktisch keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit.

Die Reaktionsprodukte eines weiteren Versuches (Nr. 188) mit 300 mm Stickstoffzusatz wurden analysiert. Die Ergebnisse sind zusammen mit denen des Versuches 152, der ohne Stickstoffzusatz gemacht wurde, in Tabelle 2 aufgeführt. Die Unterschiede in der Druckerhöhung nach Reaktionsende, im Bromverbrauch und in der entstandenen Säuremenge liegen innerhalb der Fehlergrenze der einzelnen Versuche.

Versuche mit $CO_2$-Zusatz (Nr. 150a) zeigen ebenfalls, daß die Reaktion durch inerte Fremdgase nicht beeinflußt wird.

Versuch Nr. 150a. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 101·6$ mm; $Br_2 = 101·5$ mm; $CO_2 = 196·1$ mm; $P = 500·2$ mm.

| $\Sigma\Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ | $\Sigma\Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 500·2 | | 5·0 | 547·6 | 6·9 |
| 0·5 | 506·1 | 11·8 | 6·0 | 553·5 | 5·9 |
| 1·0 | 511·9 | 11·6 | 8·0 | 562·9 | 4·7 |
| 1·5 | 517·4 | 11·0 | 10·0 | 568·9 | 3·0 |
| 2·0 | 523·1 | 11·4 | 14·0 | 576·9 | 2·0 |
| 2·5 | 527·7 | 9·2 | 20·0 | 582·4 | 0·9 |
| 3·0 | 532·4 | 9·4 | 80·0 | 587·8 | — |
| 4·0 | 540·7 | 8·3 | | | |

**Der Einfluß von Trichlorbrommethan.**

Im Versuch 153 wurden zu 101·8 mm Chloral und 100·7 mm Brom 110·9 mm Trichlorbrommethan zugesetzt. Das Ergebnis der Titration und der Berechnung der einzelnen Konzentrationen wird in Tabelle 3 mit den Ergebnissen des Versuches 152 verglichen.

Tabelle 3.

| Versuch Nr. | 152 | 153 |
|---|---|---|
| $CCl_3CHO$ . . . . . . | 100·3 | 101·8 |
| $Br_2$ . . . . . . . . | 100·2 | 100·7 |
| $CCl_3Br$ . . . . . . . | 0 | 110·9 |
| $\Sigma\Delta t$ . . . . . . . . | 150·0 | 90·0 |
| $\Delta p/\Delta t$ . . . . . . . | 11·5 | 9·3 |
| $\Sigma\Delta p$ . . . . . . . . | 85·8 | 91·6 |
| $Br_2$ verbr. . . . . . | 70·4 | 70·9 |
| Säure . . . . . . . . | 86·6 | 85·3 |

Tabelle 3 (Fortsetzung).

| Versuch Nr. | 152 | 153 |
|---|---|---|
| $CCl_3CHO$-Rest . . . | 0 | 0 |
| $Br_2$-Rest . . . . . . | 29·8 | 29·8 |
| $CCl_3Br$ . . . . . . . | 54·2 | 167·4 |
| $CO$ . . . . . . . . . | 85·8 | 91·6 |
| $HBr$ . . . . . . . . | 54·2 | 56·5 |
| $COBr_2$ . . . . . . . | 16·2 | 14·4 |
| $CCl_3H$ . . . . . . . | 46·8 | 49·5 |
| $P_e$ berechnet . . . . | 287·0 | 409·2 |
| $P_e$ gemessen . . . . | 286·3 | 405·0 |

Die Ergebnisse der Titration stimmen in beiden Versuchen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Der Versuch 153 hat eine um etwa 5 mm höhere Gesamtdruckzunahme.

Die durch Zusatz von Trichlorbrommethan bewirkte geringe Herabsetzung der Anfangsgeschwindigkeit ist höchstwahrscheinlich auf Spuren von Verunreinigungen in der Substanz zurückzuführen.

Nr. 152. $T = 90°$ C; $CCl_3CHO = 100·3$ mm; $Br_2 = 100·2$ mm; $P = 200·5$ mm.

| $\Sigma\Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 200·5 | — |
| 0·5 | 206·5 | 12·0 |
| 1·0 | 212·0 | 11·0 |
| 1·5 | 217·1 | 10·2 |
| 2·0 | 222·2 | 10·2 |
| 2·5 | 227·3 | 10·2 |
| 3·0 | 231·6 | 8·6 |
| 3·5 | 235·9 | 8·8 |
| 4·0 | 240·3 | 8·4 |
| 4·5 | 244·1 | 7·6 |
| 5·25 | 248·8 | 6·3 |
| 6·25 | 254·1 | 5·3 |
| 7·5 | 259·3 | 4·2 |
| 9·0 | 265·1 | 3·9 |
| 11·0 | 270·3 | 2·6 |
| 14·0 | 275·2 | 1·6 |
| 20·0 | 281·0 | 1·0 |
| 150·0 | 286·3 | — |

Nr. 153. $T = 90°$ C; $CCl_3CHO = 101·8$ mm; $Br_2 = 100·7$ mm; $CCl_3Br = 110·9$ mm; $P = 313·4$ mm.

| $\Sigma\Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 313·4 | — |
| 0·5 | 318·2 | 9·6 |
| 1·0 | 322·7 | 9·0 |
| 1·5 | 327·1 | 8·8 |
| 2·0 | 331·4 | 8·6 |
| 2·5 | 335·5 | 8·2 |
| 3·0 | 339·5 | 8·0 |
| 3·5 | 343·1 | 7·2 |
| 4·0 | 346·6 | 7·0 |
| 4·5 | 349·8 | 6·4 |
| 5·25 | 354·9 | 6·8 |
| 6·25 | 360·7 | 5·7 |
| 7·5 | 366·9 | 4·6 |
| 9·0 | 373·4 | 4·1 |
| 11·0 | 380·2 | 3·3 |
| 14·6 | 386·4 | 2·3 |
| 18·0 | 391·4 | 1·6 |
| 90·0 | 404·0 | — |

**Der Einfluß von Bromwasserstoff.**

Den Einfluß von Bromwasserstoff zeigen die Versuche 140 und 142. Ihre Ergebnisse sind gemeinsam mit denen des Versuches 152 in Tabelle 4 zusammengestellt.

Nr. 140. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 103·7$ mm; $Br_2 = 100·9$ mm;
$HBr = 99·0$ mm; $P = 303·6$ mm.

| $\Sigma\Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 303·6 | — |
| 0·5 | 308·9 | 10·6 |
| 1·0 | 314·1 | 10·4 |
| 1·5 | 319·2 | 10·2 |
| 2·0 | 324·2 | 10·0 |
| 2·5 | 329·0 | 9·6 |
| 3·0 | 333·2 | 8·4 |
| 3·5 | 337·7 | 9·0 |
| 4·0 | 340·9 | 8·4 |
| 4·5 | 344·4 | 7·6 |
| 5·0 | 347·8 | 6·8 |
| 5·75 | 352·3 | 6·0 |
| 6·5 | 356·5 | 5·6 |
| 7·25 | 360·5 | 5·3 |
| 8·25 | 364·7 | 4·2 |
| 9·25 | 368·5 | 3·8 |
| 10·5 | 372·1 | 2·9 |
| 92·0 | 391·8 | — |

Nr. 142. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 101·0$ mm; $Br_2 = 99·8$ mm;
$HBr = 199·1$ mm; $P = 399·9$ mm.

| $\Sigma\Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 399·9 | — |
| 0·5 | 405·1 | 10·4 |
| 1·0 | 410·3 | 10·4 |
| 1·5 | 415·3 | 10·0 |
| 2·0 | 420·2 | 9·8 |
| 2·5 | 425·1 | 9·8 |
| 3·0 | 429·3 | 8·4 |
| 3·75 | 435·3 | 8·0 |
| 4·5 | 441·2 | 7·9 |
| 5·25 | 446·9 | 7·6 |
| 6·0 | 451·1 | 5·6 |
| 7·0 | 456·9 | 5·8 |
| 8·0 | 461·2 | 4·3 |
| 9·0 | 465·5 | 4·3 |
| 10·25 | 469·9 | 3·5 |
| 11·5 | 473·6 | 3·0 |
| 13·0 | 476·7 | 2·0 |
| 90·0 | 491·1 | — |

Tabelle 4.

| Versuch Nr. | 152 | 140 | 142 |
|---|---|---|---|
| $CCl_3CHO$ . . . . . . . | 100·3 | 103·7 | 101·6 |
| $Br_2$ . . . . . . . . . | 100·2 | 100·9 | 99·8 |
| $HBr$ . . . . . . . . . | 0 | 99·0 | 199·1 |
| $\Sigma\Delta t$ . . . . . . . . . | 150·0 | 92 | 90 |
| $\Delta p/\Delta t$ . . . . . . . . | 11·5 | 10·9 | 10·4 |
| $\Sigma\Delta p$ . . . . . . . . . | 85·8 | 88·2 | 91·1 |
| $Br_2$ verbr. . . . . . . | 70·4 | 65·4 | 58·3 |
| Säure . . . . . . . . . | 86·6 | 181·0 | 276·0 |
| $CCl_3CHO$-Rest . . . | 0 | 0·2 | 0 |
| $Br_2$-Rest . . . . . . . | 29·8 | 35·5 | 41·5 |
| $CCl_3Br$ . . . . . . . | 54·2 | 48·8 | 39·7 |
| $CO$ . . . . . . . . . . | 85·8 | 88·2 | 91·1 |
| $HBr$ . . . . . . . . . | 54·2 | 146·6 | 238·8 |
| $COBr_2$ . . . . . . . . | 16·2 | 17·2 | 18·6 |
| $CCl_3H$ . . . . . . . . | 46·8 | 56·6 | 70·6 |
| $P_e$ berechnet . . . . | 287·0 | 392·9 | 499·7 |
| $P_e$ gemessen . . . . | 286·3 | 391·2 | 491·6 |

Wie man sieht, wird durch den Zusatz von Bromwasserstoff der Bromverbrauch beträchtlich geringer. Um denselben Betrag verringert sich auch die während des Versuches gebildete Trichlorbrommethan- und Bromwasserstoffmenge, während die Chloroformmenge ungefähr um den gleichen Betrag zunimmt. Bromwasserstoffzusatz begünstigt also nur Reaktion (4): $CCl_3Br + HBr = CCl_3H + Br_2$.

Die Geschwindigkeit der Druckerhöhung wird durch Zusatz von Bromwasserstoff kaum vermindert.

### Der Einfluß der Reaktionsprodukte.

Um den Einfluß aller gleichzeitig anwesenden Reaktionsprodukte festzustellen, wurde ein Versuch (Nr. 160) mit überschüssigem Brom bis zum Ende durchgeführt, dann neues Chloral und neues Brom zugegeben (Versuch 161) und die Reaktion gemessen. Das vorhandene Restbrom aus dem ersten Versuch war durch Titration des Produktes eines analogen Versuches (Nr. 156) festgestellt worden.

Versuch Nr. 156. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 26{\cdot}4$ mm; $Br_2 = 50{\cdot}1$ mm; $P = 78{\cdot}5$ mm.

| $\Sigma \Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ | $\Sigma \Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 76·5 | — | 5·0 | 91·9 | 2·1 |
| 1·0 | 81·0 | 4·5 | 10·0 | 96·9 | 1·0 |
| 2·0 | 84·5 | 3·5 | 20·0 | 98·9 | 0·1 |
| 3·0 | 87·8 | 3·3 | 50·0 | 98·9 | — |

Durch Titration wurden nach Beendigung der Reaktion 27·2 mm Brom und 30·8 mm Säure nachgewiesen. Daraus wurden in der üblichen Weise die Reaktionsprodukte berechnet. Das Ergebnis ist:

0·4 mm $CCl_3CHO$; 27·2 mm $Br_2$; 15·0 mm $CCl_3Br$; 22·4 mm $CO$;
23·5 mm $HBr$, 3·6 mm $COBr_2$; 11·0 mm $CCl_3H$.

Nimmt man an, daß an Stelle von Bruttoreaktion (2a), die zum Bromphosgen führt, die Reaktion (2)

$$CCl_3CHO + Br_2 = CCl_3COBr + HBr$$

stattfindet, so erhält man mit Hilfe einer ähnlichen Reihe von Gleichungen, wie sie früher (siehe S. 71) angeführt waren, folgende Reaktionsprodukte am Ende des Versuches 156:

0·05 mm $CCl_3CHO$; 27·2 mm $Br_2$; 18·5 mm $CCl_3Br$; 22·4 mm $CO$;
22·9 mm $HBr$; 3·95 mm $CCl_3COBr$; 3·45 mm $CCl_3H$.

Es wären also etwa 4 mm Trichloracetylbromid entstanden.

Versuch Nr. 160. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 26{\cdot}0$ mm; $Br_2 = 51{\cdot}5$ mm;
$P = 76{\cdot}5$ mm.

| $\Sigma\Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 76·5 | — |
| 1·0 | 80·5 | 4·0 |
| 2·0 | 83·7 | 3·2 |
| 3·5 | 87·1 | 2·3 |
| 5·0 | 90·4 | 2·2 |
| 8·0 | 93·4 | 1·0 |
| 15·0 | 96·3 | 0·4 |
| 25·0 | 96·3 | — |

Versuch Nr. 161. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 25{\cdot}5$ mm; $Br_2 = 27{\cdot}5$ mm;
R.Pr. = 96·3 mm; $P = 149{\cdot}3$ mm.

| $\Sigma\Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 149·3 | — |
| 1·0 | 152·4 | 3·1 |
| 2·0 | 155·2 | 2·8 |
| 3·5 | 158·5 | 2·2 |
| 5·0 | 161·2 | 1·8 |
| 8·0 | 164·5 | 1·1 |
| 15·0 | 167·3 | 0·4 |
| 25·0 | 168·4 | 0·1 |
| 50·0 | 168·4 | — |

Wie die Versuche zeigen, hemmen die Reaktionsprodukte nur in geringem Maße.

### Der Einfluß von Trichloracetylbromid.

Da auch mit der Annahme des Auftretens von Reaktion (2) neben (2a), die zur Bildung von Trichloracetylbromid führt, die bisherigen Resultate hätten erklärt werden können, wurden Versuche mit Zusatz von Trichloracetylbromid gemacht. Wie die Versuche zeigen, hemmt das Trichloracetylbromid die Reaktion stark, und zwar viel stärker, als mit dem Einfluß der Reaktionsprodukte in Einklang zu bringen ist. Man kann daraus schließen, daß Reaktion (2) überhaupt nicht oder aber gegenüber (2a) nur in untergeordnetem Maße stattfindet.

Nr. 182. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 24{\cdot}4$ mm; $Br_2 = 51{\cdot}8$ mm;
$CCl_3COBr = 4{\cdot}2$ mm; $P = 86{\cdot}4$ mm.

| $\Sigma\Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 86·4 | — |
| 4·0 | 89·7 | 0·83 |
| 9·0 | 92·8 | 0·62 |
| 16·0 | 96·2 | 0·49 |
| 25·0 | 98·8 | 0·29 |
| 40·0 | 101·7 | 0·19 |
| 70·0 | 103·6 | — |
| 100·0 | 103·9 | — |

Nr. 189. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 100{\cdot}3$ mm; $Br_2 = 101{\cdot}2$ mm;
$CCl_3COBr = 7{\cdot}3$ mm; $P = 208{\cdot}8$ mm.

| $\Sigma\Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 208·8 | — |
| 2·0 | 214·4 | 2·8 |
| 4·0 | 219·6 | 2·6 |
| 6·0 | 224·7 | 2·6 |
| 8·0 | 229·4 | 2·4 |
| 10·0 | 233·7 | 2·1 |
| 12·0 | 237·9 | 2·1 |
| 14·0 | 241·7 | 1·9 |
| 16·5 | 246·1 | 1·8 |
| 19·5 | 251·1 | 1·7 |
| 22·5 | 255·6 | 1·5 |
| 82·5 | 287·4 | — |
| 157·5 | 291·8 | — |

Nr. 174. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 100{\cdot}2$ mm; $Br_2 = 100{\cdot}0$ mm;
$CCl_3COBr = 15{\cdot}5$ mm; $P = 215{\cdot}7$ mm.

| $\Sigma\Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 215·7 | — |
| 2·0 | 219·7 | 2·0 |
| 4·0 | 223·7 | 2·0 |
| 6·0 | 227·6 | 2·0 |
| 8·0 | 231·4 | 1·9 |
| 10·0 | 234·7 | 1·7 |
| 12·0 | 237·8 | 1·6 |
| 15·0 | 242·5 | 1·6 |
| 18·0 | 246·8 | 1·4 |
| 22·0 | 252·4 | 1·4 |
| 76·0 | 287·3 | — |

Nr. 172. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 100{\cdot}7$ mm; $Br_2 = 100{\cdot}3$ mm;
$CCl_3COBr = 4{\cdot}3$ mm; $P = 205{\cdot}3$ mm.

| $\Sigma\Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 205·3 | — |
| 1·0 | 209·3 | 4·0 |
| 2·0 | 213·3 | 4·0 |
| 3·0 | 217·1 | 3·8 |
| 4·0 | 220·7 | 3·6 |
| 5·5 | 225·3 | 3·1 |
| 7·0 | 229·7 | 3·0 |
| 8·5 | 234·9 | 3·5 |
| 10·0 | 239·1 | 2·8 |
| 11·5 | 242·9 | 2·5 |
| 13·5 | 247·3 | 2·2 |
| 15·5 | 251·7 | 2·2 |
| 18·0 | 256·5 | 2·0 |
| 21·0 | 260·9 | 1·5 |
| 24·0 | 264·9 | 1·3 |
| 28·0 | 275·6 | 1·1 |
| 208·0 | 295·6 | — |

Nr. 175. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 100{\cdot}9$ mm; $Br_2 = 100{\cdot}0$ mm; $CCl_3COBr = 8{\cdot}8$ mm; $HBr = 68{\cdot}4$ mm;
$P = 278{\cdot}1$ mm.

| $\Sigma\Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 278·1 | — |
| 2·0 | 282·1 | 2·0 |
| 4·0 | 286·1 | 2·0 |
| 6·0 | 290·1 | 2·0 |
| 8·0 | 294·1 | 2·0 |
| 10·0 | 298·1 | 2·0 |
| 13·0 | 303·7 | 1·9 |
| 16·0 | 308·6 | 1·6 |
| 19·0 | 313·3 | 1·6 |
| 22·0 | 317·8 | 1·5 |
| 202·0 | 365·9 | — |

**Der Einfluß der Lichtintensität.**

Um den Einfluß der Lichtintensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen, wurden Versuche mit verschiedener Lichtintensität durchgeführt. $J_1$ bedeutet, daß bei dem betreffenden Versuch das auffallende Licht durch ein Graugitter auf das 0·304fache geschwächt wurde.

Nr. 106. $T = 90°$ C; $J_1 = J_0 \cdot 0·304$;
$CCl_3CHO = 301·8$ mm; $Br_2 = 101·2$ mm;
$P = 403·0$ mm.

| $\Sigma \Delta t$ | $\Sigma \Delta p$ | $\Delta p / \Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 0 | — |
| 0·25 | 3·6 | 14·4 |
| 0·5 | 7·0 | 13·6 |
| 0·75 | 10·2 | 12·8 |
| 1·0 | 13·3 | 12·4 |
| 1·25 | 16·6 | 13·2 |
| 1·5 | 19·9 | 13·2 |
| 1·75 | 23·0 | 12·4 |
| 2·0 | 26·1 | 12·4 |
| 2·25 | 29·2 | 12·4 |
| 2·5 | 32·5 | 13·2 |
| 2·75 | 35·5 | 12·0 |
| 3·0 | 38·5 | 12·0 |
| 3·25 | 41·4 | 11·6 |
| 3·5 | 44·4 | 12·0 |
| 3·75 | 47·2 | 11·2 |
| 4·0 | 50·0 | 11·2 |

Nr. 107. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 302·1$ mm; $Br_2 = 100·2$ mm;
$P = 402·3$ mm.

| $\Sigma \Delta t$ | $\Sigma \Delta p$ | $\Delta p / \Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 0 | — |
| 0·25 | 6·3 | 25·2 |
| 0·5 | 12·3 | 24·0 |
| 0·75 | 18·3 | 24·0 |
| 1·0 | 24·3 | 24·0 |
| 1·25 | 29·5 | 20·8 |
| 1·5 | 35·3 | 23·2 |
| 1·75 | 40·4 | 20·4 |
| 2·0 | 45·4 | 20·0 |
| 2·25 | 49·9 | 18·0 |
| 2·5 | 54·8 | 19·6 |
| 2·75 | 59·0 | 16·8 |
| 3·0 | 62·6 | 14·4 |
| 3·25 | 66·4 | 15·2 |
| 3·5 | 70·2 | 15·2 |
| 3·75 | 72·7 | 10·0 |
| 4·0 | 76·1 | 13·6 |

Nr. 104. $T = 90°$ C; $J_1 = J_0 \cdot 0·304$;
$CCl_3CHO = 20·6$ mm; $Br_2 = 38·8$ mm;
$P = 59·4$ mm.

| $\Sigma \Delta t$ | $\Sigma \Delta p$ | $\Delta p / \Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 0 | — |
| 2·0 | 3·1 | 1·6 |
| 5·0 | 7·2 | 1·4 |
| 9·0 | 10·5 | 0·8 |
| 15·0 | 13·3 | 0·5 |

Nr. 105. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 20·3$ mm; $Br_2 = 40·0$ mm;
$P = 60·3$ mm.

| $\Sigma \Delta t$ | $\Sigma \Delta p$ | $\Delta p / \Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 0 | — |
| 1·0 | 3·2 | 3·2 |
| 3·0 | 8·4 | 2·6 |
| 6·0 | 12·3 | 1·3 |
| 10·0 | 14·6 | 0·6 |

Vergleicht man Versuch 106 mit Versuch 107, so findet man, daß für gleichen Umsatz das Verhältnis der Zeiten ungefähr den Wert 1·8 hat. So beträgt z. B. die Zeit für einen Umsatz von 29·2 bzw. 29·5 mm bei einer Lichtintensität $J_1 = 0·304\, J_0$ 2·25 Minuten, bei einer Lichtintensität $J_0$ 1·25 Minuten, das Verhältnis also 2·25/1·25 = 1·8. Nach 35·5 bzw. 35·3 mm Umsatz ist das Verhältnis der Zeiten 2·75/1·5 = 1·83 und nach 50·0 bzw. 49·9 mm Umsatz 4·0/2·25 = 1·78.

Aus Versuch 104 und 105 erhält man für 3·8 mm Umsatz das Verhältnis 3·8/2·0 = 1·9, und für 8·4 mm Umsatz ein solches von 6·5/3·6 = 2·16 und für 12·3 mm Umsatz 12·0/6·0 = 2·17. Als Mittelwert für die Geschwindigkeiten entsprechender Versuche mit der Lichtintensität $J_0$ und $J_1$ erhält man also 1·92. Gemäß der Beziehung $v_0/v_1 = (J_0/J_1)^x$ erhält man hieraus für den Exponenten $x$ einen Wert von 0·56.

Die Versuche zeigen also, daß das Licht mit der Wurzel aus seiner Intensität in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht.

### Quantenausbeute.

Aus der gemessenen Intensität des einfallenden Lichtes, der Größe der Absorption und der experimentell bestimmten Geschwindigkeit lassen sich für die einzelnen Versuche die Quantenausbeuten ohne weiteres berechnen.

Bei einer Anfangsgeschwindigkeit von 10 mm/min, einer Temperatur von 90° C, einem Bromdruck von 100 mm und einer absorbierten Lichtmenge von $3 \cdot 5 \cdot 10^{13}\ h\nu/\mathrm{sec} \cdot \mathrm{cm}^3$ beträgt die Quantenausbeute 120 Moleküle/$h\nu$.

### Der Temperaturkoeffizient.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurden eine Reihe von Versuchen bei 70° C durchgeführt.

Nr. 184. $T = 70°$ C; $CCl_3CHO = 50{\cdot}3$ mm; $Br_2 = 99{\cdot}6$ mm; $P = 149{\cdot}9$ mm.

| $\Sigma \Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 149·9 | — |
| 2·0 | 155·6 | 2·9 |
| 4·0 | 160·0 | 2·2 |
| 6·5 | 164·9 | 2·0 |
| 9·5 | 169·7 | 1·6 |
| 13·5 | 173·9 | 1·1 |
| 19·0 | 178·4 | 0·8 |
| 27·0 | 181·3 | 0·4 |
| 87·0 | 184·7 | — |
| 117·0 | 184·7 | — |

Nr. 185. $T = 70°$ C; $CCl_3CHO = 100{\cdot}1$ mm; $Br_2 = 100{\cdot}0$ mm; $P = 200{\cdot}1$ mm.

| $\Sigma \Delta t$ | $P$ | $\Delta p/\Delta t$ |
|---|---|---|
| 0 | 200·1 | — |
| 1 | 204·9 | 4·8 |
| 2 | 209·5 | 4·6 |
| 3 | 213·9 | 4·4 |
| 4 | 218·1 | 4·2 |
| 5 | 222·2 | 4·1 |
| 6 | 226·4 | 4·2 |
| 7 | 230·0 | 3·6 |
| 8·5 | 235·3 | 3·6 |
| 10·0 | 239·9 | 3·1 |
| 12·0 | 244·6 | 2·4 |
| 102·0 | 279·2 | — |
| 162·0 | 279·8 | — |

Vergleicht man Versuch 184 mit 136 und Versuch 185 mit 152, so erhält man für das Verhältnis der Geschwindigkeiten bei 70° und 90°, wenn man nur die Anfangsgeschwindigkeiten berücksichtigt, einen mittleren Wert von $\frac{\Delta p/\Delta t\ 90°}{\Delta p/\Delta t\ 70°} = 2{\cdot}45$. Als Temperaturkoeffizient für 10° erhält man hieraus den Wert $\sqrt{2{\cdot}45} = 1{\cdot}57$.

Hieraus erhält man eine scheinbare Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion von 11 kcal.

7*

**Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse.**

Aus den Versuchen folgt, daß die photochemische Bromierung des Chlorals durch vier Bruttogleichungen wiedergegeben werden kann.

(1) $CCl_3CHO + Br_2 = CCl_3Br + CO + HBr$.

(2) $CCl_3CHO + 2\,Br_2 = CCl_3Br + HBr + COBr_2$.

(3) $CCl_3CHO + Br_2 = CCl_3H + CO + Br_2$.

(4) $CCl_3Br + HBr = CCl_3H + Br_2$.

Reaktion (4) kann hierbei durch (2) und (3) ersetzt werden.

Die Reaktion ist eine Kettenreaktion, die bei 90° C, einer absorbierten Lichtmenge von $3{\cdot}5 \cdot 10^{13}\, h\nu/\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{sec}$ und Anfangsdrucken des Chlorals und Broms von 100 mm *Hg* eine Quantenausbeute von rund 120 Molekülen/$h\nu$ besitzt. Zwischen 70° und 90° C hat die Reaktion einen Temperaturkoeffizienten von 1·57 je 10° Temperaturerhöhung. Eine Gleichung, die den Reaktionsverlauf in seinem vollen Umfang darzustellen gestattet, konnte bisher noch nicht aufgefunden werden.

Es steht jedoch fest,

1. daß das Licht mit der Wurzel aus seiner Intensität, $\sqrt{J}$, in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht, d. h. daß der Kettenabbruch in bezug auf den Kettenträger bimolekular ist,

2. daß die Geschwindigkeit der *CO*-Entwicklung nahezu mit der ersten Potenz der Chloralkonzentration ansteigt,

3. daß die Reaktionsgeschwindigkeit von dem Verhältnis des Chlorals zum Brom in geringem Maße abhängig ist derart, daß bei einem Verhältnis von 1:1 die Reaktionsgeschwindigkeit jeweils einen maximalen Wert hat,

4. daß der Gesamtdruck ohne Einfluß ist,

5. daß die Zerfallsgeschwindigkeit des Chlorals durch Bromwasserstoff und Trichlorbrommethan nicht, durch die Reaktionsprodukte zusammen, in sehr geringem Maße hemmend beeinflußt wird,

6. daß die Chloroformbildung durch Bromwasserstoff begünstigt wird,

7. daß Zusatz von Trichloracetylbromid eine starke Hemmung ausübt.

Dies zeigt an, daß eine formal mögliche Bruttoreaktion

$$CCl_3CHO + Br_2 = CCl_3COBr + HBr$$

zum mindesten in größerem Ausmaße nicht stattfindet.

8. daß ein gewisser Wandeinfluß vorhanden ist, der sich auf folgende Weise bemerkbar macht: Die Versuche sind nur dann gut reproduzierbar, wenn entweder das Reaktionsgefäß mehrere Stunden auf Hochvakuum ausgepumpt wurde oder etwa $^1/_2$ Millimeter oder mehr von den Reaktionsprodukten des vorangegangenen Versuches im Reaktionsgefäß verblieben sind. Wurden diese Bedingungen nicht eingehalten, so war die Reaktionsgeschwindigkeit großen Schwankungen unterworfen.

Dieser Einfluß kann dahin gedeutet werden, daß die Wand nach Abpumpen auf etwa $^1/_2$ mm noch in dem Zustand ist, den sie während des vorangegangenen Versuches gehabt hat. Sie ist von den Reaktionsprodukten gleichmäßig besetzt und in diesem Zustand den Kettenträgern gegenüber weitgehend inaktiv. Bei weiterem Abpumpen lösen sich erst die Reaktionsprodukte, die am wenigsten fest an der Wand haften. Die Wand wird schließlich nur von vielleicht einer Art von Molekülen besetzt sein und wird, wie die Versuche zeigen, in diesem Zustand befähigt, die Reaktion durch vorzeitigen Kettenabbruch zu beeinflussen. Nachdem die Wand durch weiteres Abpumpen auch von dieser Molekülart befreit ist, ist sie wieder ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei der Aufstellung eines Reaktionsschemas sind die bei anderen Reaktionen gewonnenen Erkenntnisse heranzuziehen. Die Reaktionen (1) und (2) des Schemas liegen hiernach fest. Sie sind die entsprechenden der von SCHUMACHER und ALEXANDER[1]) untersuchten Reaktion zwischen Chlor und Chloral, nämlich:

$$Br_2 + h\nu = 2\,Br. \qquad (1)$$

$$Br + CCl_3CHO = CCl_3CO + HBr. \qquad (2)$$

Es handelt sich nun darum, festzustellen, welche Reaktionen das $CCl_3CO$-Radikal weiter eingeht.

Es bestehen folgende Reaktionsmöglichkeiten: 1. Reaktion mit Chloral, 2. mit einem Brommolekül, 3. mit Bromwasserstoff, ferner unimolekularer Zerfall oder bimolekulare Reaktion nach:

$$2\,CCl_3CO = C_2Cl_6 + 2\,CO.$$

Die letzten beiden Reaktionen werden bei der Diskussion des Kettenabbruchs behandelt.

[1]) W. A. ALEXANDER und H.-J. SCHUMACHER, loc. cit.

Was die Reaktion mit Chloral anbetrifft, so tritt sie sicher auf; denn die Geschwindigkeit der $CO$-Entwicklung steigt nahezu proportional mit dem Chloraldruck an. Die in Frage stehende Reaktion muß also zur $CO$-Bildung führen und einen Kettenträger, der die Reaktion fortsetzt, liefern. Man wird also zur Aufstellung folgender Gleichung geführt:

$$CCl_3CO + CCl_3CHO = CHCl_3 + 2\,CO + CCl_3. \qquad (3)$$

Auf Grund dieser Reaktion sollte man annehmen, daß die $CHCl_3$-Bildung durch das Anwachsen der Chloralkonzentration begünstigt wird. Wie die Versuche 130, 100, 114, 123 in Tabelle 1 zeigen, ist dies jedoch nicht der Fall. Man muß also noch das Auftreten einer weiteren Reaktion verlangen, die die Chloroformbildung wieder zurückdrängt (siehe Reaktion (6)).

Eine Reaktion mit Brom, die zur $CO$-Bildung führt, etwa der Art

$$CCl_3CO + Br_2 = CCl_3Br + CO + Br$$

kann dagegen nicht bzw. nur in untergeordnetem Maße auftreten. Dies folgt aus der Tatsache, daß die $CO$-Bildung nahezu unabhängig vom Bromdruck ist. Dagegen muß die Bildung des Bromphosgens, dessen Konzentration ja mit steigendem Bromdruck anwächst, durch eine Reaktion zwischen $CCl_3CO$ und Brom erfolgen. Man erhält also als weitere Gleichung des Schemas:

$$CCl_3CO + Br_2 = CCl_3 + COBr_2. \qquad (4)$$

Diese Reaktion erklärt[1]) auch die Tatsache, daß die Bildungsgeschwindigkeit des $CO$ mit wachsendem Überschuß von Brom über Chloral langsam absinkt, und daß bei konstantem Bromdruck nach gleichem Umsatz bei den Versuchen um so mehr Bromphosgen gebildet wird, bei denen die Anfangskonzentration des Chlorals möglichst gering war.

Eine Reaktion mit Bromwasserstoff kann natürlich erst dann eintreten, wenn sich genügende Mengen von $HBr$ gebildet haben.

$$CCl_3CO + HBr = CHCl_3 + CO + Br. \qquad (5)$$

Diese Reaktion vermag zu erklären, daß gegen Ende der Reaktion die Bromwasserstoffkonzentration wieder abnimmt (Versuch 111 und 152).

[1]) Diese Erklärung gilt nur dann, wenn $CCl_3$-Radikale am Kettenabbruch teilhaben.

Um die weiteren experimentellen Ergebnisse zu deuten, müssen noch Reaktionen aufgefunden werden, die einmal die Chloroformbildung zugunsten der Trichlorbrommethanbildung zurückdrängen und die ferner Brom rückliefern; denn auch bei Chloralüberschuß bleibt ja nach Reaktionsende ein Rest von Brom übrig. Schließlich müssen die Reaktionen aufgestellt werden, die das mit als Hauptprodukt auftretende $CCl_3Br$ liefern.

Für die erste Reaktion kann man wohl die von SCHUMACHER und BRAUNWARTH[1]) näher untersuchte Bildung von Trichlorbrommethan aus Chloroform und Brom im Licht verantwortlich machen. Sie verläuft nach der Bruttogleichung:

$$CHCl_3 + Br_2 = CCl_3Br + HBr.$$

Zunächst hat man jedoch die Bildung von $CCl_3$-Radikalen zu erwarten, an die sich dann die Trichlorbrommethanbildung anschließt

$$CHCl_3 + Br = CCl_3 + HBr. \qquad (6)$$

$$CCl_3 + Br_2 = CCl_3Br + Br. \qquad (7)$$

Gleichung (7) gibt generell den Bildungsweg des während der Reaktion entstehenden Trichlorbrommethans wieder; denn außer bei (6) entstehen ja auch bei (3) und (4) $CCl_3$-Radikale.

Die gegen Ende der Reaktion, wenn viel Bromwasserstoff und Trichlorbrommethan vorhanden ist, deutlich merkliche Abnahme dieser beiden Stoffe zugunsten einer Rückbildung von Brom und Chloroform wird offenbar durch das stärkere Auftreten der Rückreaktionen von (6) und (7) bedingt.

$$CCl_3 + HBr = CHCl_3 + Br. \qquad (8)$$

$$CCl_3Br + Br = CCl_3 + Br_2. \qquad (9)$$

Mit den Reaktionen (2) bis (9) dürften die Sekundärreaktionen im wesentlichen erschöpft sein.

Es ist nunmehr noch der Kettenabbruch zu diskutieren. Da, wie schon eingangs erwähnt, aus der Tatsache, daß die Geschwindigkeit mit $\sqrt{J_{abs.}}$ verläuft, zu folgern ist, daß der Kettenabbruch in bezug auf die Kettenträger in bimolekularer Reaktion erfolgt, scheidet ein unimolekularer Zerfall des $CCl_3CO$-Radikals aus. Ein solcher Zerfall wäre auch, wie aus einer früheren Untersuchung[2]) folgt, als äußerst unwahrscheinlich anzusehen.

---

[1]) H.-J. SCHUMACHER und V. BRAUNWARTH, Kolloid-Z. **89** (1939) 184.

[2]) W. A. ALEXANDER und H.-J. SCHUMACHER, loc. cit.

Andererseits scheidet ein Kettenabbruch über die im Dreierstoß verlaufende Bromrekombination ebenfalls aus; denn wie die Versuche mit Stickstoff und Kohlendioxydzusatz zeigten, wird der Reaktionsablauf durch den Totaldruck in keiner Weise beeinflußt. Man muß also annehmen, daß für die hier untersuchte Reaktion der gleiche Kettenabbruch verantwortlich zu machen ist, wie für die entsprechende Reaktion mit Chlor, nämlich die bimolekulare Reaktion zweier $CCl_3CO$-Radikale[1]).

$$2\,CCl_3CO = C_2Cl_6 + 2\,CO. \quad (10)$$

Das gesamte Reaktionsschema setzt sich demnach aus folgenden Teilreaktionen zusammen.

$$Br_2 + h\nu = Br + Br. \quad (1)$$
$$Br + CCl_3CHO = CCl_3CO + HBr. \quad (2)$$
$$CCl_3CO + CCl_3CHO = CHCl_3 + 2\,CO + CCl_3. \quad (3)$$
$$CCl_3CO + Br_2 = CCl_3 + COBr_2. \quad (4)$$
$$CCl_3CO + HBr = CHCl_3 + CO + Br. \quad (5)$$
$$CHCl_3 + Br = CCl_3 + HBr. \quad (6)$$
$$CCl_3 + Br_2 = CCl_3Br + Br. \quad (7)$$
$$CCl_3 + HBr = CHCl_3 + Br. \quad (8)$$
$$CCl_3Br + Br = CCl_3 + Br_2. \quad (9)$$
$$2\,CCl_3CO = C_2Cl_6 + 2\,CO. \quad (10)$$

Wenn es auch wegen der Kompliziertheit des Schemas wenig Sinn hat, hieraus die Geschwindigkeitsgleichungen für die Bildung der einzelnen Reaktionsprodukte aufzustellen, so ist es doch möglich, eine Gleichung für die $CO$-Bildung zu Beginn der Reaktion anzugeben, also für einen Zeitpunkt, wo noch keine Reaktionsprodukte vorhanden sind, deren Reaktionen also unberücksichtigt bleiben können. Die so gewonnene Gleichung läßt sich dann leicht am Experiment prüfen.

Bei Berücksichtigung der Reaktionen (1), (2), (3), (4), (7) und (10), das entspricht dem Beginn der Reaktion, für den

$$[CHCl_3] \sim [CCl_3Br] \sim [HBr] = 0$$

[1]) Es ist jedoch durchaus möglich, und gewisse Erscheinungen sprechen sogar dafür (siehe Anmerkung S. 88), daß auch $CCl_3$-Radikale bis zu einem gewissen Grade am Kettenabbruch teilhaben, z. B. nach: $2\,CCl_3 + Br_2 = 2\,CCl_3Br$.

gesetzt werden kann, erhält man bei Annahme einer erheblichen Kettenlänge — Reaktion (10) wird als $CO$-Spender vernachlässigt — für die Bildungsgeschwindigkeit des $CO$ folgende Gleichung:

$$\frac{d[CO]}{dt} = 2k_3 \sqrt{\frac{J_{\text{abs.}}}{k_{10}}}\,[CCl_3CHO]. \qquad \text{I}$$

Dies ist aber genau die Gleichung, die zum mindesten in erster Annäherung die experimentell gefundene Geschwindigkeit der Druckerhöhung bzw. der $CO$-Bildung wiedergibt.

Aus dem Temperaturkoeffizienten der Gesamtreaktion berechnet sich eine scheinbare Aktivierungsenergie $q$ von 11 kcal. $q$ setzt sich, wie Gleichung I anzeigt, aus $q_3 - 1/2\,q_{10}$ zusammen. Da man mit Sicherheit annehmen kann, daß $q_{10}$ sehr klein ist, kann man den Wert der Aktivierungsenergie von Reaktion (3) gut abschätzen. $q_3$ dürfte einen Wert von $12 \pm 2$ kcal haben.

Es fragt sich nun, warum das Schema für die Reaktion zwischen Chloral und Brom so stark von dem für die Reaktion zwischen Chloral und Chlor abweicht. Vor allem ist zu klären, wieso sich bei der ersteren eine Reaktion zwischen $CCl_3CO$ und Chloral bemerkbar macht, während eine solche Reaktion offenbar im anderen Falle (Reaktion mit Chlor) nicht auftritt.

Der Hauptgrund ist offensichtlich der, daß die Reaktion $CCl_3CO + Cl_2 = CCl_4 + CO + Cl$ schnell — sie besitzt nur eine kleine Aktivierungsenergie von $q \simeq 6$ kcal — verläuft[1]), während die entsprechende Reaktion mit Brom nicht stattfindet bzw. wegen einer großen Aktivierungsenergie nicht in Erscheinung tritt. Für die Reaktion zwischen Chloral und Chlor bedeutet dies aber, daß eine Reaktion zwischen $CCl_3CO$ und $CCl_3CHO$ gegenüber einer solchen mit $Cl_2$ völlig zurücktritt; denn auf Grund des Unterschieds in der Aktivierungsenergie von etwa 6 kcal verläuft die erste Reaktion mindestens 5000mal langsamer als die letzte. Außerdem ist bei der Reaktion zwischen $CCl_3CO$ und $CCl_3CHO$ ein kleinerer sterischer Faktor zu erwarten als für die entsprechende Reaktion mit Chlor. Da die Konzentrationen von Chlor und Chloral aber von gleicher Größenordnung sind, so wird die Reaktion mit Chlor die andere völlig unterdrücken. Hiermit ist diese Frage in zwangloser Weise geklärt.

[1]) W. A. Alexander und H.-J. Schumacher, loc. cit., S. 68.

Ob auch eine der Reaktion (4) des angegebenen Schemas entsprechende Reaktion mit Chlor auftritt, die zur Phosgenbildung führt, kann nicht entschieden werden. Die Möglichkeit, daß sie auftritt, besteht, sie tritt jedoch gegenüber der zur $CCl_4$-Bildung führenden Reaktion des Chlors mit $CCl_3CO$ weitgehend zurück.

Die übrigen Teilreaktionen, in denen sich die beiden Reaktionen des Chlorals voneinander unterscheiden, treten ganz allgemein bei den Reaktionen des Broms auf[1]).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das angegebene Reaktionsschema in der Lage ist, die wesentlichen Erscheinungen des Reaktionsablaufes zu klären.

---

[1]) H.-J. Schumacher, Z. angew. Chem. **1940**, im Druck.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie.

Juni 1940.

# Deutungsversuch der Lichtabsorption ungesättigter Verbindungen im langwelligen Ultraviolett und Sichtbaren durch Elektronenwolkenschwingungen[1].

Von

**A. Henrici.**

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 5. 7. 40.)

Da die konjugierten Doppelbindungselektronen ($p$-Elektronen) ungesättigter Moleküle dem Gesamtmolekül (soweit die Konjugation reicht) zugehören, wird auf Grund eines vermuteten korrespondenzmäßigen Verhaltens dieser Elektronenwolke der Versuch gemacht, ihre Eigenschwingung auf klassischem Wege (in Anlehnung an die Plasmaschwingungen bei Gasentladungen) zu berechnen und die Rotverschiebung der Absorption bei wachsender Zahl der konjugierten Doppelbindungen quantitativ zu erfassen. Es ergibt sich die Wellenlänge der langwelligsten Absorptionsbande in Abhängigkeit von der mittleren Dichte der $p$-Elektronen bzw. ihrer Raumerfüllung $V$ zu $\lambda = 334{\cdot}2 \cdot \sqrt{V \cdot s_i}$.

Bei Annahme von $s = 1$ und Abschätzung von $V$ aus röntgenographisch gemessenen Molekülabständen ergibt sich für Benzol als obere Grenze ein vernünftiger Wert für die Absorptionslage ($\lambda \approx 3000$ Å). Benzol und Naphthalin werden in Ermangelung genauer Kenntnisse über die Reichweiten der Wolke als Bezugsmoleküle gewählt und rückwärts aus der Absorptionslage auf das Ladungsellipsoid geschlossen ($r \approx 2{\cdot}6$ Å, $h/2 \approx 1{\cdot}9$ Å), das der $V$-Abschätzung für die höheren Glieder zugrunde gelegt wird.

Die Berechnung der $\lambda$-Werte für die carbocyclischen Verbindungen Anthracen bis Pentacen liefert die erwartete Rotverschiebung der Absorption, allerdings mit zunehmender Abweichung nach kurzen Wellen. Für die Diphenylpolyene ist die Übereinstimmung von Rechnung und Beobachtung wesentlich besser (Abweichung hier nach langen Wellen).

Berücksichtigung der Schwächungsfaktoren $s_i$[2]), die den Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_i$ näherungsweise verhältnisgleich gesetzt werden und somit von den Polarisierbarkeiten $b_i$ abhängen, liefert neben besserer Übereinstimmung im wesentlichen die Richtungsabhängigkeit der Absorption (Pleochroismus). So ergibt sich für Benzol, daß die Bande bei 2000 Å (berechnet 1920 Å) einer Elektronenschwingung senkrecht zur Ringebene entsprechen soll, während die langwelligste Bande bei 2500 Å einer Elektronenwolkenschwingung parallel der Ringebene zugeordnet wird. Die dritte Benzolbande bei 1785 Å (berechnet 1770 Å) wird als sogenannte Oberschwingung zweiter Art (doppelte Elektronendichte, $\sqrt{2}$-fache Schwingungszahl)

---

[1]) Die Veröffentlichung dieser Arbeit, die in großen Zügen bereits im Frühsommer 1938 vorlag, wurde durch die Fertigstellung einer anderen Arbeit sowie durch den Ausbruch des Krieges bis jetzt hinausgezögert. [2]) Der Zeiger $i$ bezieht sich auf die jeweilige Richtung im anisotropen Einzelmolekül.

parallel der Ringebene gedeutet. Soweit Beobachtungen über die Anisotropie der Absorption vorliegen, stehen sie im Einklang mit den Erwartungen. Die Anwendung der Vorstellung ganz allgemein auf Moleküle mit konjugierten Doppelbindungen erlaubt in den meisten Fällen aus ihrem Aufbau im Vergleich zu einem anderen ungesättigten Molekül den unmittelbaren Schluß auf die qualitative Lage der Absorption zu ziehen.

## Einleitung.

Unter den ungesättigten organischen Verbindungen sind diejenigen mit sogenannten „konjugierten Doppelbindungen" von besonderer Bedeutung, und unter ihnen wieder nehmen die aromatischen Verbindungen eine Sonderstellung ein. Schon immer hatte man auf Grund zahlreicher physikalischer und chemischer Eigenschaften dieser Stoffe[1]) (so unter anderem das Nichtvorhandensein zweier Orthoisomerer z. B. beim Benzol[2]), vgl. Abb. 1) dieser durchlaufenden Konjugation eine gewisse Gemeinsamkeit der betreffenden Elektronen, ein sogenanntes „Fließen" der Doppelbindungen[3]) zuge-

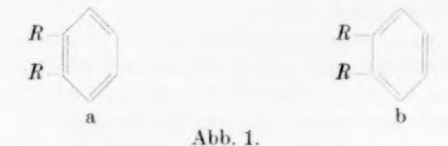


Abb. 1.

schrieben und in neuerer Zeit spricht man von einer $p$-Elektronenwolke[4]). Dies soll besagen, daß alle $p$-Elektronen, also je Doppelbindung ein $p$-Elektronenpaar, schalen- oder wolkenförmig dem gesamten Molekül zugehören, während die zwischen den Einzelatomen die „Einfachbindung" besorgenden Elektronenpaare nur den jeweils zu verbindenden Atomen angehören. Verlängerung der Konjugation und somit Vergrößerung des Moleküls hat somit eine Vergrößerung dieser $p$-Elektronenwolke zur Folge, während Doppelbindungselektronen nicht konjugierter Doppelbindungen

[1]) Vgl. R. Kremann, Naturwiss. **24** (1936) 632 bis 635. Vgl. G. Briegleb, Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 58 bis 78. Vgl. auch G. Briegleb und K. L. Wolf, Fortschr. Chem., Physik, physik. Chem. **21** (1931), Heft 3, S. 25. W. Hückel, Leipziger Vorträge **1929**. [2]) A. Kekulé, Liebigs Ann. Chem. **162** (1872) 85. Vgl. u. a. auch A. Contardi und A. Dansi, Rend. Istit. Lombardo Sci. **66** (1933) 203 bis 206. [3]) L. Knorr, Liebigs Ann. Chem. **279** (1894) 188. [4]) Vgl. G. Briegleb, Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 58 bis 78. Vgl. u. a. E. Hückel, Z. Physik **70** (1931) 204; **72** (1931) 310; **76** (1932) 628. Z. Elektrochem. **43** (1937) 752 bis 788, 827 bis 849. F. Hund, Z. Physik **73** (1932) 1, 565.

sowie Einfachbindungselektronen eine solche Erweiterung ihrer Raumerfüllung nicht erfahren. Irgendeinen bestimmten Ort im Molekül kann man also für ein solches $p$-Elektron **nicht** angeben.

Die $p$-Elektronen sind wesentlich lockerer gebunden als die die Einfachbindungen herstellenden $s$-Elektronen, da sie im Mittel kernferner und für sie die positiven Kernladungen stärker abgeschirmt sind. Daher ist auch die Trennarbeit einer Doppelbindung geringer als die von zwei Einfachbindungen. Früher deutete man das so, daß jede der beiden als gleichberechtigt angesehenen Bindungen der Doppelbindung eine geringere Bindungsstärke habe. Heute ordnet man jeder $C-C$-Bindung nur eine Einfachbindung mit der gewöhnlichen Bindungsfestigkeit zu und stellt sich die überzähligen ($p$-) Elektronen in einer $p$-Elektronenwolke zusammengefaßt vor, die nun wesentlich lockerer gebunden ist. Infolgedessen kann man sie auch, wie das schon immer geschehen ist, für die verhältnismäßig langwellige Absorption (im Gebiet $\lambda > 2000$ Å bis ins Sichtbare) verantwortlich machen, die nur bei ungesättigten organischen Verbindungen, wie z. B. Äthylen, Benzol, Phenol, Naphthalin usw., auftritt.

In der vorliegenden Arbeit handelt es sich nun darum, die Lage gerade dieser Absorption, für die die $p$-Elektronen verantwortlich gemacht werden, abzuschätzen und sie zu bestimmten Richtungen im Molekül zuzuordnen[1]). Aus den oben S. 94 schon angeführten Tatsachen sowie auch aus den verhältnismäßig großen Werten der diamagnetischen Suszeptibilität (die $p$-Elektronen gehören ja jeweils einer mehr oder weniger großen Zahl von Atomkernen gemeinsam an) muß man folgern, daß die $p$-Elektronenwolken eine verhältnismäßig große Ausdehnung haben, ihre Elektronen also in der gewöhnlichen Ausdrucksweise verhältnismäßig weitausgreifende „Bahnen" beschreiben. Dieser Umstand läßt einen korrespondenzmäßigen Übergang zum klassischen Verhalten vermuten, und es soll versucht werden, eine klassische Beschreibungsweise auf das $p$-Elektronensystem anzuwenden[2]).

Diese bietet den Vorteil der Anschaulichkeit und großen Einfachheit der Berechnung und dürfte somit neben der mathematisch

[1]) Die Absorptionsstärke der Banden soll an dieser Stelle nicht behandelt werden. [2]) Es ist allerdings nicht ganz ausgeschlossen, daß es sich hier möglicherweise um einen ganz anderen Mechanismus des Absorptionsvorganges handelt, der von dem der $s$-Elektronen verschieden ist.

schwierigeren und zudem weniger anschaulichen quantenmechanischen Behandlung[1]) dem experimentellen Physiker und Chemiker eine nützliche Handhabe sein, um eine grobe Übersicht der Verhältnisse der Lichtabsorption solcher ungesättigter Verbindungen und damit des Zusammenhanges von Farbe und Konstitution zu gewinnen. Eine Erfassung der feineren Züge des Absorptionsbildes verbietet sich schon aus dem Grunde, weil die Wechselwirkung der Elektronen untereinander und ebenso die mit der Kernbewegung hier vernachlässigt werden soll[2]).

## Grundlage der Vorstellung der Wolkenschwingung.

Der Sachverhalt der dem ganzen Molekül gemeinsamen verhältnismäßig locker gebundenen Elektronenwolke hat eine gewisse Ähnlichkeit mit den Raumladungswolken in einer Gasentladung, die ebenfalls wie beim neutralen Molekül die positiven (Ionen) und negativen (Elektronen) Ladungsträger in gleicher Anzahl enthalten. Diesen Raumladungen werden je nach Dichte und Masse der Ladungsträger bestimmte Eigenschwingungen zugeschrieben, die man hier als Plasmaschwingungen bezeichnet, und deren Schwingungswert sich auf rein klassischer Grundlage aus der Schwingungsdifferentialgleichung[3])

$$m\ddot{x} = e\mathfrak{E} = e \cdot 4\pi\sigma = e 4\pi N e x$$

zu[3])

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{4\pi e^2 N}{m}}\,[\mathrm{sec}^{-1}] \qquad (1)$$

bestimmen läßt[4]). Hierbei ist die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon$ im Coulombschen Kraftgesetz gleich Eins gesetzt. Für die Elektronen-Plasmaschwingung bedeutet $e$ und $m$ Ladung und Masse eines Elektrons und $N$ die Zahl der Elektronen je Kubikzentimeter. $\sigma$ ist die Flächendichte der verschobenen Ladungswolke am Ort der durch diese Verschiebung aufgetretenen positiven bzw. negativen Ladung. Die oben berechnete Eigenschwingung gilt ganz allgemein für eine irgendwie geartete Ladungsverschiebung, wie Engel und Steenbeck[3]) nachweisen. Für die Plasmaschwingung in einer Gasentladung er-

[1]) A. L. Sklar, J. chem. Physics **5** (1937) 669 bis 681. Th. Förster, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 287 bis 306. Z. techn. Physik **19** (1938) 611 bis 614. Z. Elektrochem. **45** (1939) 548 bis 573. [2]) Vgl. hierzu auch S. 100. [3]) A. v. Engel und M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen. Berlin 1932. Bd. 1, S. 203ff. Ableitung der Formel (1) vgl. ebenda. [4]) Hierbei sei auf den nahen Zusammenhang mit der klassischen Dispersionsformel hingewiesen.

rechnet sich für eine Dichte von im allgemeinen[3]) $N \approx 10^{10}$ Elektronen/cm³ eine Eigenschwingung mit $\lambda \approx 30$ cm, also eine sehr große Wellenlänge.

Es wurde nun auf Grund des vermuteten korrespondenzmäßigen Verhaltens der $p$-Elektronenwolken der Versuch unternommen, Elektronenwolkenschwingungen ähnlicher Art auch innerhalb der ungesättigten Moleküle mit konjugierten Doppelbindungen anzunehmen. Dieser Vergleich läßt sich bemerkenswerterweise am zwanglosesten mit der Vorstellung durchführen, daß das einzelne Elektron räumlich über das ganze Molekül verteilt ist, also eine Art Ladungswolke darstellt, eine Vorstellung, wie sie ja auch von der Quantenmechanik gefordert wird. Wir machen hier aber nun (im Gegensatz zur quantenmechanischen Auffassung[1])) für die Bestimmung der Ladungsdichte $N$ die Annahme, daß die Ladungswolke des einzelnen $p$-Elektrons wie auch die der Gesamtheit aller $p$-Elektronen gleichmäßig den ihr im Molekül zur Verfügung stehenden Raum erfüllt und erhalten so eine mittlere Ladungsdichte[2])[3]). (Betr. der Reichweiten vgl. unten S. 101 und 105.)

Diese Wolke kann gegen die positiven Kernladungen bzw. gegen den positiven Molekülrumpf schwingen, wenn sie angestoßen wird. Dabei wird sich der Ladungsschwerpunkt nur um ein geringes verschieben, so daß an beiden Molekülenden nur geringe Überschußladungen auftreten, die wie zwei Flächenbelegungen aufeinander wirken.

Für diesen Schwingungsvorgang läßt sich die gleiche Schwingungsdifferentialgleichung ansetzen wie für die Plasmaschwingung, die zu der gleichen Schwingungsformel (1) führt, da auch hier die Schwingungsweite dieser Elektronenwolkenschwingung als klein gegen den Durchmesser der Wolke anzusehen ist. Hierbei ist klar, daß eine solche Darstellung nur eine erste Näherung sein kann, und daß insbesondere ein Vergleich mit der Plasmaschwingung nur mit Vorsicht zu benutzen ist.

---

[1]) Für ein bestimmtes quantenmechanisches Näherungsverfahren ergibt sich in der Ringebene des Moleküls eine Knotenfläche der Eigenfunktion und damit dort die Ladungsdichte Null. (Vgl. E. Hückel, Z. Elektrochem. **43** (1937) 752 bis 788, 827 bis 849.) [2]) In Wirklichkeit wird natürlich die Ladungsdichte nicht überall die gleiche und an bestimmten Raumstellen sogar Null sein. Ein Nullwerden in der Ringebene wird hier nicht angenommen. [3]) Diese Annahme wird z. B. auch von G. Briegleb, Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 84 gemacht.

Der Schwächungsfaktor für die COULOMBsche Kraftwirkung von Ladungen, der ja eine Folge der Polarisation der Moleküle ist, wird im Fall der Betrachtung der Gesamtmaterie als Dielektrizitätskonstante $\varepsilon$ bezeichnet. In unserem Fall, wo es sich nur um ein einzelnes Molekül unabhängig von den Nachbarmolekülen handelt, kommt entsprechend die Rückwirkung der Polarisation der übrigen Elektronen nur dieses Moleküls auf unsere Elektronenschwingung in Betracht, die nicht (bzw. nicht wesentlich) an der in Frage stehenden Schwingung beteiligt sind. Auch in diesem Fall ist also eine Schwächung der rücktreibenden Kraftwirkung in Rechnung zu stellen, deren Größe natürlich von dem Wert der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon$ verschieden sein wird. Der Schwächungsfaktor[1]) soll daher hier mit dem Buchstaben $s$ bezeichnet werden. Wenn auch selbstverständlich zwischen $s$ und $\varepsilon$ eine Beziehung besteht, so läßt sich doch vorläufig über ihren Zusammenhang nichts aussagen. In erster Näherung wollen wir $s$ zunächst gleich Eins setzen und erst später (vgl. S. 112ff.) berücksichtigen.

Um den Zusammenhang der Eigenschwingung dieser $p$-Elektronenwolke (Absorptionsstelle) mit der Molekülgröße in anschaulicherer Weise hervortreten zu lassen, wird in Gleichung (1) statt der Dichte $N$ die Raumerfüllung $V$ eingeführt,

$$V = 1/N,$$

d. h. also der Raum, den ein $p$-Elektron bei der Dichte $N$ einnimmt. Gleichzeitig soll statt der Schwingungszahl $\nu$ die Wellenlänge $\lambda$ eingeführt werden. Die Gleichung (1) lautet somit nach Umformung und Einsetzen der Konstanten $e = 4{\cdot}77 \cdot 10^{-10}$ e.s.E., $m = 9{\cdot}00 \cdot 10^{-28}$ g, $c = 2{\cdot}998 \cdot 10^{10}$ cm sec$^{-1}$.

$$\lambda = 334{\cdot}2 \cdot 10^{-8} \sqrt{V}\,\text{cm} = 334{\cdot}2 \sqrt{V}\,\text{Å}. \tag{1a}$$

In dem Zahlenfaktor 334·2 ist der Umrechnungsfaktor von cm$^3$ in Å$^3$ sowie von cm in Å enthalten, so daß in der Gleichung (1a) die Raumerfüllung $V$ in Å$^3$ einzusetzen ist. Man erhält sodann die Wellenlänge der langwelligsten Absorptionsbande in Å-Einheiten. Aus der Formel (1a) ersieht man, wie mit größer werdendem Molekül und somit größer werdender $p$-Elektronenraumerfüllung die Absorptionsstelle nach langen Wellen rückt.

Es sei aber nochmals unterstrichen, daß es sich hier nur um die Absorption seitens der die konjugierten **Doppelbindung** tätigenden $p$-Elektronen handelt. Denn nur sie vergrößern (wie oben S. 94

[1]) Man könnte ihn vielleicht als „innere Dielektrizitätskonstante" bezeichnen.

bereits gesagt) mit größer werdender Konjugation in entsprechender Weise ihre Raumerfüllung $V$ und verschieben somit ihre Absorptionslage nach langen Wellen.

Als Gegenbeispiel sei unter anderem die Absorption der $CO$-Gruppe der gesättigten aliphatischen Ketone (mit einer einzelnen Doppelbindung) angeführt, deren langwelligste Absorptionsbande bei $\lambda \approx 2700$ Å nur eine verhältnismäßig sehr geringe Abhängigkeit vom übrigen Kohlenwasserstoffrest zeigt[1]). Die Länge der Kohlenwasserstoffkette hat also in erster Näherung keinen Einfluß auf die Raumerfüllung der $CO$-Doppelbindungselektronen, die für diese Absorption verantwortlich sind.

Ebenfalls solche Stoffe vermögen ihre Absorptionslage trotz hoher Doppelbindungszahl nicht nach langen Wellen (bis ins Sichtbare) zu verschieben, wenn diese Doppelbindungen nicht konjugiert sind. So absorbiert z. B. der Kautschuk mit mehreren Hundert Doppelbindungen[2]) erst ab etwa 2000 Å[3]).

## Anwendung auf die carbocyclischen Verbindungen Benzol, Naphthalin, Anthracen, Naphthacen, Pentacen.

### Bestimmung der *p*-Elektronenraumerfüllung.

In der vorliegenden Arbeit sollen zunächst die aromatischen Verbindungen, und zwar ihre einfachsten Vertreter Benzol bis Pentacen (2,3-6,7-Dibenzanthracen), behandelt werden.

Die Bestimmung der Absorptionslage des zu betrachtenden Moleküls setzt also nach obiger Formel (1a) lediglich die Kenntnis der Elektronendichte der *p*-Elektronenwolke in dem betreffenden Molekül oder, was dasselbe ist, der *p*-Elektronenraumerfüllung voraus.

In einer solchen Bestimmung einer Raumerfüllung liegt aber sofort eine Schwierigkeit, da man über die Reichweite dieser Elektronenwolken vorerst keine genauen Angaben machen kann. Nach quantenmechanischen Vorstellungen ist die Verteilung der Ladungsdichte überhaupt keine räumlich scharf begrenzte[4]). Im folgen-

---

[1]) O. F. Rice, Proc. Roy. Soc. London (A) **91** (1928) 76. K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 39 bis 76. G. Briegleb und K. L. Wolf, Fortschr. Chem., Physik, physik. Chem. **21** (1931) Heft 3, S. 24. [2]) H. Staudinger, Helv. **5** (1922) 785. Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 3019. [3]) G. Scheibe und R. Pummerer, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 2163. [4]) Vgl. auch G. Briegleb und K. L. Wolf, a. a. O., S. 27 (Schwierigkeit der Abgrenzung der Atombezirke im Molekül). Eine tatsächliche praktische obere Abgrenzung der Raumerfüllung läßt sich aber aus den Gitterabständen bestimmen. Vgl hierzu S. 101.

den soll aber eine räumlich begrenzte und zudem eine mittlere Dichte angenommen werden, wie sie sich bei gleichmäßiger Ladungsverteilung über den ganzen zur Verfügung stehenden Raum einstellen würde[1]).

Man sieht aus der Formel: würde die wirksame Dichte und damit die Raumerfüllung eine scharf bestimmte sein, so erhielte man eine scharfe Spektrallinie als langwelligste Eigenschwingung. Tatsächlich muß man aber — von der oben[1]) bereits erwähnten Dichteunschärfe abgesehen — noch die durch die Kopplung von Elektronen- und Kernbewegung[2]) sich ergebende Raumerfüllungs- bzw. Dichteschwankung berücksichtigen, die zur Folge hat, daß man statt einer schmalen scharfen Linie eine breitere Bande erhält. Diese Kopplung soll aber, wie S. 96 schon gesagt, vorerst nicht berücksichtigt werden, d. h. die Kerne werden als feststehend betrachtet. Ebenfalls sollen Wechselwirkungen der Moleküle untereinander (u. a. Lösungsmitteleinfluß) unbeachtet bleiben[3]).

Die mit den so abgeschätzten Dichten berechneten Eigenschwingungen entsprechen daher den „*o*—*o*-Übergängen" des langwelligsten „Elektronensprungs" im dampfförmigen Molekül. Da die *o*—*o*-Bande in einer Schwingungsbandenfolge oft nicht mit Sicherheit zuzuordnen ist[4])[5]) (in manchen Fällen entspricht sie wohl der langwelligsten Einzelbande) soll im folgenden der Schwerpunkt der Absorption, und, da überdies die Abschätzung keine allzu große Genauigkeit beanspruchen darf, so daß also die mehr oder weniger geringen Verschiebungen des Absorptionsschwerpunktes in den verschiedenen Zuständen des Moleküls unberücksichtigt bleiben können, soll die Absorption des in irgendeinem Zustand (gelöst, flüssig oder fest) gemessenen Stoffes zum Vergleich herangezogen werden[6]).

---

[1]) Vgl. Anm. 1, 2, 3, S. 97. [2]) Je nach der Kopplungsstärke wird durch die Kernschwingung bzw. Moleküldrehung die Elektronenwolke mitgenommen. [3]) Die Änderungen der Bandenlage bei Benzol in den verschiedenen Lösungsmitteln sind gering und betragen nur etwa 10 bis 20 Å (bzw. 200 bis 300 $cm^{-1}$). Vgl. hierzu K. Lauer und R. Oda, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 130, 141, 851. Ebenso ist die Benzolabsorption in den drei verschiedenen Aggregatzuständen nahezu gleich. [4]) Für Benzol wurde in einer neueren Arbeit von H. Sponer, G. Nordheim, A. L. Sklar und E. Teller (J. chem. Physics **7** (1939) 207 bis 220) der *o*—*o*-Übergang zu 38089 $cm^{-1}$ bestimmt. Vgl. aber Anm. 2, S. 105. [5]) Zur Schwierigkeit der Bandenzuordnung vgl. auch S. 119. [6]) Vgl. Anm. 3, S. 100 und Anm. 3, S. 115.

Zunächst soll Benzol betrachtet werden, das für die homologe Reihe Benzol bis Pentacen als Bezugsmolekül benutzt werden soll. Um nun zu prüfen, ob die Annahme eines klassischen Verhaltens der aromatischen Moleküle hinsichtlich der Absorption überhaupt zutrifft und somit die nach der einfachen Formel (1a) bestimmte Absorptionslage zu vernünftigen Werten führt, soll für die Raumerfüllung zunächst ein überschlagsmäßiger Wert bestimmt werden, der gleichzeitig eine obere Grenze darstellt. Hierzu sollen die röntgenographisch gemessenen Molekülabstände im Kristall (Hauptidentitätsperioden) herangezogen werden (vgl. Tabelle 1, S. 104). In Wirklichkeit wird vermutlich die Reichweite der $p$-Elektronenwolke kleiner sein[1]). Da nun, wie sich aus Tabelle 1, S. 104 ergibt, die Röntgenmessungen für Naphthalin, Anthracen und Naphthacen die gleichen $J_a$- und $J_b$-Werte ergeben haben[2]), darf man schließen, daß sie und damit die abzuschätzenden Reichweiten angenähert auch für Benzol gelten[3]).

Der doppelte Abstand von Naphthalinebene zu Naphthalinebene (errechnet aus dem Wert $J_b$ mittels $d_a = J_b \cdot \sin\beta$ für monokline Kristalle[4])) beträgt 7·6 Å, der einfache Abstand also 3·8 Å, so daß die Tiefenreichweite der $p$-Elektronenwolke ober- und unterhalb der Naphthalinebene insgesamt also höchstens 3·8 Å beträgt[5]). Die Reichweite innerhalb der Ebene über das $C$-Kerngerüst hinaus läßt sich aus dem $J_c$-Abstand zu höchstens $1{\cdot}42 + {}^1/_2 \cdot (8{\cdot}68 - 5{\cdot}00)$ Å $= 3{\cdot}26 \approx 3{\cdot}2$ Å (vom Ringmittelpunkt aus gerechnet) abschätzen[3]). Dieser Wert wird voraussichtlich zu groß sein, da die $p$-Elektronenwolke sicherlich nicht die $H$-Kerne samt den $C-H$-Bindungselektronen mit einschließt (vgl. hierzu S. 105/106).

Da Benzol in der Ringebene drehsymmetrisch ist, kann man also die obere Grenze der $p$-Elektronenreichweite in dieser Ebene durch einen Kreis vom Halbmesser $r < 3{\cdot}2$ Å beschreiben und die Tiefenreichweite (ober- und unterhalb der Ringebene je 1·9) insgesamt zu $h \approx 3{\cdot}8$ Å annehmen. Dies liefert, wenn man näherungsweise eine ellipsoidale Ladungsverteilung annimmt, der man gegenüber

[1]) Vgl. hierzu S. 101 unten, S. 105. [2]) E. Hertel und H. W. Bergk, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 319 bis 333. [3]) Auch im flüssigen Benzol sind nahezu diese Abstände röntgenographisch gefunden worden. Vgl. W. C. Pierce, J. chem. Physics **5** (1937) 717 bis 720. [4]) E. Hertel und H. W. Bergk, loc. cit. [5]) Der Graphitschichtenabstand beträgt 3·35 bis 3·41 Å; die „$p$-Elektronenwolke" ist hier also stärker eingegrenzt.

einer anderen, z. B. zylindrischen Verteilung schon aus Wahrscheinlichkeitsgründen den Vorzug geben sollte[1]), eine Raumerfüllung

$$V_{\text{Benzol}} = \frac{4\pi}{3} r^2 \cdot \frac{h}{2} < \frac{4\pi}{3} \cdot 3{\cdot}2^2 \cdot 1{\cdot}9 \qquad (2)$$
$$< 81{\cdot}5 \text{ Å}^3.$$

Um nun nach Formel (1a) die der Elektronenwolkenschwingung bei dieser oberen Grenze der Raumerfüllung (bzw. Dichte) zukommende Wellenlänge der langwelligsten Absorptionsbande berechnen zu können, muß man zunächst wissen, wieviel $p$-Elektronen an dieser Schwingung anteilig und daher für die hier eingehende Dichte maßgeblich sind, da doch alle 6 $p$-Elektronen als Wolke den gleichen Raum einnehmen. Es zeigt sich, daß man zu der richtigen Größenordnung der Absorptionslage kommt, wenn man die übliche Annahme macht, daß im allgemeinen in jedem Molekül höchstens immer nur ein Elektron „angeregt" ist bzw. schwingt[2])[3]). Man kann daher in der Formel (1a) für $V$ unmittelbar die abgeschätzten Werte für die Raumerfüllungen einsetzen (vgl. hierzu auch S. 110).

Tut man dies, so ergibt sich für Benzol mit der oberen Grenze der Raumerfüllung

$$\lambda_{\text{Benzol}} < 334{\cdot}2 \cdot \sqrt{81{\cdot}5} < 3015 \text{ Å} \approx 3000 \text{ Å}.$$

(Für zylindrische Ladungsverteilung würde man $V \approx 122$ Å³ und $\lambda \approx 3700$ Å erhalten.)

Da der Schwerpunkt der langwelligsten Absorptionsbande des Benzols bei 2500 Å liegt, sieht man, daß die oben entwickelte Vorstellung zu der richtigen Größenordnung der Absorptionslage führt und somit der beschrittene Weg zur näherungsweisen Abschätzung der Absorptionsgebiete gerechtfertigt erscheint. Der berechnete Wert von etwa 3000 Å bestätigt auch die obige Annahme, daß es sich um eine obere Grenze handelt.

Da sich nun aber genauere Werte für $r$[4]) und $h$ und somit $V$ vorerst nicht angeben lassen, andererseits aber aus der richtigen

[1]) Vgl. hierzu Anm. 1, S. 103. [2]) Dies hängt voraussichtlich damit zusammen, daß die 6 $p$-Elektronen im Molekül unterschiedlich sind. [3]) Man kommt formal zu dem gleichen Ergebnis, d. h. der gleichen Dichte bzw. Raumerfüllung, wenn man zwar alle 6 $p$-Elektronen als beteiligt ansieht, aber für jedes die gleiche Raumerfüllung ansetzt, also für die 6 $p$-Elektronen den 6fachen Raum nimmt. [4]) Vgl. hierzu Kath. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. London (A) **159** (1937) 149 bis 161, wo aus der diamagnetischen Suszeptibilität für Benzol ein Bahnhalbmesser in der Ebene von 1·55 Å bestimmt wird.

Größenordnung der Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Absorptionslage auf eine angenäherte Richtigkeit unserer Grundvorstellungen geschlossen werden darf, so sei es gestattet, rückwärts aus der Lage des Schwerpunktes der langwelligsten Absorptionsbande des Benzols einen Wert für die Raumerfüllung zu ermitteln und sie für die übrigen Moleküle zugrunde zu legen.

Aus der Formel (1a) folgt

$$V = \frac{\lambda^2}{334{\cdot}2^2} = \left(\frac{2500}{334{\cdot}2}\right)^2 = 56{\cdot}0\ \text{Å}^3 \approx 56\ \text{Å}^3.$$

Die gesamte Raumerfüllung der $p$-Elektronen im Benzol ergibt sich danach also zu etwa 56 Å$^3$ [1]). Bei der Annahme einer Ungenauigkeit in der Bestimmung der Schwerpunktslage von etwa $\pm 20$ Å ergibt sich eine Ungenauigkeit für die Raumerfüllung von etwa $\pm 0{\cdot}8$ Å$^3$ [2]).

Würde man eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung für die $p$-Elektronen annehmen, so erhielte man einen Kugelhalbmesser von $r \approx 2{\cdot}37$ Å. Eine solche Annahme ist aber auf Grund der Anisotropie des Benzolmoleküls sicherlich nicht zulässig, was auch schon zufolge des geometrischen Baues des Moleküls nahe gelegt wird. Es wird also die Ausdehnung der $p$-Elektronenwolke in der Ebene größer als senkrecht zur Ebene sein, so daß $r > 2{\cdot}37$ Å und $h/2 < 2{\cdot}37$ Å anzunehmen ist, wie auch schon aus den Strukturanalysen mittels Röntgenstrahlen (vgl. S. 101) zu schließen war. Die Ladungsverteilung ist also genähert die eines Rotationsellipsoids.

Um nun die Raumerfüllungen und damit die Absorptionslagen für die höheren Glieder der aromatischen Reihe abschätzen zu können, muß man die Achsen des $p$-Elektronenladungsellipsoids kennen. Aus der auf S. 101 für die vorläufige Abschätzung der Raumerfüllung benutzten oberen Grenze der Reichweiten des Gesamtmoleküls läßt sich auf ein Achsenverhältnis von

$$r' : h'/2 = 3{\cdot}2 : 1{\cdot}9 = 1{\cdot}7$$

schließen, was also [3]) ebenfalls eine obere Grenze für das Achsen-

[1]) Es ist sehr bemerkenswert, daß O. SCHMIDT (Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 77) auf quantenmechanischem Wege eine Raumerfüllung für die $p$-Elektronen des Benzols von 55 Å$^3$ berechnet, allerdings unter Benutzung einer zylindrischen Ladungsverteilung mit $r = 2{\cdot}35$ und $h = 3{\cdot}17$ Å. [2]) Wäre man in der Lage, den genauen Wert der $o, o$-Bande einzusetzen, so ließe sich der $V$-Wert wesentlich genauer bestimmen. Vgl. auch Anm. 2, S. 105. [3]) Vgl. hierzu S. 101, 105.

verhältnis des $p$-Elektronenladungsellipsoids darstellen dürfte, während der untere Grenzwert mindestens etwas über Eins liegen muß (der Wert Eins bedeutet ja isotrope Ladungsverteilung).

Da sich aber auch aus der Anisotropie der Polarisierbarkeit sowie die der diamagnetischen Suszeptibilität $r$ und $h$ vorerst nicht ohne weiteres ermitteln lassen (da man die Anisotropie der $C-H$- und $C-C$-Einfachbindungselektronen im Benzolmolekül nicht kennt), so soll auch hier wieder ein Rückwärtsschluß aus der beobachteten Absorptionslage gezogen werden: und zwar sollen die Werte $r$ und $h$ aus der Änderung der Raumerfüllung des Naphthalins gegenüber der des Benzols erschlossen werden.

Der Schwerpunkt der langwelligsten Absorptionsbande des Naphthalins liegt bei etwa 3040 ($\pm$ 30) Å. Dies liefert nach der Formel (1a) für die Raumerfüllung des Naphthalins

$$V_{\text{Naphth.}} = \left(\frac{3040}{334{\cdot}2}\right)^2 = 82{\cdot}7\,(\pm\,1{\cdot}7)\ \text{Å}^3 \approx 83\ \text{Å}^3.$$

Aus den röntgenographischen Vermessungen der Kristalle Naphthalin[1], Anthracen[2] und Naphthacen[3] folgt (vgl. Tabelle 1), daß die Ringe eben sind und daß die Größenänderung der Moleküle in dieser Reihenfolge praktisch ausschließlich in der Richtung $a_3$, d. h. in der Richtung der Verbindungslinie der Ringmittelpunkte erfolgt, und zwar je Ring um 2·5 Å, und daß die Ausdehnung in den beiden anderen Richtungen $a_1$ und $a_2$ praktisch gleich (gleich der des Benzols) bleibt. Man darf daher in erster Näherung in der Ringebene eine nahezu elliptische Ladungsverteilung annehmen.

Tabelle 1.

| | In Å | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $J_a$ | $J_b$ | $J_c$ | $d_a$ | $\beta$ |
| Naphthalin | 8·29 | 5·97 | 8·68 | 7·6 | 122·7° |
| Anthracen | 8·58 | 6·02 | 11·18 | 7·7 | 125° |
| Naphthacen | 7·94 | 6·02 | 13·48 | 7·66 | 112° |

[1]) W. H. BRAGG, Proc. physic. Soc. (A) **34** (1921) 33. K. BANERJEE, Indian J. Physics **4** (1930) 557 bis 573. J. M. ROBERTSON, Proc. Roy. Soc. London (A) **142** (1933) 674 bis 688. [2]) W. H. BRAGG, Proc. physic. Soc. (A) **35** (1923) 167. K. BANERJEE, loc. cit. J. M. ROBERTSON, Proc. Roy. Soc. London (A) **140** (1933) 79 bis 98. [3]) E. HERTEL und H. W. BERGK, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 319 bis 333.

Für die Raumerfüllung der $p$-Elektronen der beiden Moleküle Benzol und Naphthalin erhält man also bei Annahme einer räumlich wieder ellipsoidalen Ladungsverteilung (vgl. Abb. 2)

$$V_{\text{Benzol}} = \frac{4\pi}{3} r_1^2 \cdot \frac{h}{2} \approx 56 \text{ Å}^3. \tag{2}$$

$$V_{\text{Naphth.}} = \frac{4\pi}{3} r_1 r_2 \cdot \frac{h}{2} \approx 83 \text{ Å}^3. \tag{2a}$$

Da $$r_2 \approx r_1 + 1{\cdot}25 \text{ Å},$$

wobei also angenommen wird, daß die $p$-Elektronenwolke bei Naphthalin in der gleichen Weise über das $C$-Kerngerüst übergreift wie beim Benzol, so hat man zwei Gleichungen für die zwei Unbekannten $r_1$ und $h$, aus denen man beide bestimmen kann.

Sie liefern[1])

$$r \approx 2{\cdot}6\,(5) \text{ Å} \qquad h \approx 3{\cdot}8 \text{ Å} \qquad r : h/2 \approx 1{\cdot}4$$

und damit ein Verhältnis $r : h/2$, das mit der S. 103 abgeschätzten oberen Grenze 1·7 gut verträglich ist.

Wenn auch die Ungenauigkeit der Schwerpunktsbestimmung der Absorption eine verhältnismäßig große Schwankung der $r$- und $h$-Werte[2]) zur Folge hat, so ergeben sich doch für die Mittelwerte verhältnismäßig vernünftige Zahlenwerte bei der Annahme einer ellipsoidalen Ladungsverteilung der $p$-Elektronenwolke: Die Tiefenreich-

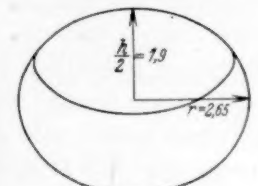


Abb. 2. Ladungsellipsoid der $p$-Elektronenwolke für Benzol.

[1]) Würde man eine zylindrische Ladungsverteilung mit $V_B = r^2 \pi h = 56$ Å$^3$ bzw. $V_N = r_1 r_2 \pi h = 83$ Å$^3$ annehmen, so erhielte man für $r$ ebenfalls 2·65 Å und für $h$ den offensichtlich zu geringen Wert von $h \approx 2{\cdot}6$ Å. Vgl. auch Anm. 3, S. 102, Anm. 1, S. 103.

[2]) Bei einer Ungenauigkeit des Schwerpunktes der Gesamtbande von etwa ±20 bis 30 Å ergibt sich für $r$ wie $h/2$ eine Unbestimmtheit von ±0·3 Å. Würde man aber Einzelbanden (und zwar die $o, o$-Banden) zugrunde legen können (vgl. auch Anm. 2, S. 103), die mit mindestens ±3 Å festlegbar sind, so ergibt sich für $r$ wie $h/2$ ein Fehler von nur noch ±0·05 Å, so daß das Verhältnis $r : h/2$ eine Ungenauigkeit von etwa ±0·1 gibt.

Da aber die $o, o$-Banden für die übrigen hier behandelten Molekülspektren nicht bekannt sind, soll auch die von Sponer und Mitarbeitern bestimmte $o, o$-Bande des Benzols (vgl. Anm. 4, S. 100) nicht zugrunde gelegt werden. Hinsichtlich der Absolutwerte für $r$ und $h/2$ vgl. auch S. 117.

weite $h$ entspricht erwartungsgemäß dem Abstand der Netzebenen im Kristall[1]), während die $p$-Elektronenwolke in der Ebene etwa bis zu den $H$-Kernen des Benzols reicht, deren Abstand von der Ringmitte $1{\cdot}42 + 1{\cdot}08 = 2{\cdot}5$ Å beträgt, d. h. sie umgibt also nicht etwa das gesamte Molekül einschließlich der $C-H$-Bindungselektronen.

Dieser Sachverhalt ist in bestem Einklang mit der Tatsache der verhältnismäßig großen chemischen Trägheit des Benzolmoleküls, derzufolge die Doppelbindungen ($p$-Elektronenwolke) nicht sehr leicht aufgebrochen werden können, so daß sich nur Substitutions- und keine Additionsumsetzungen ergeben. Erstere sind für die aromatischen, letztere für die aliphatischen ungesättigten Verbindungen kennzeichnend[2]). Äthylen z. B. mit nur **einer** Doppelbindung, bei dem die $p$-Elektronenwolke verhältnismäßig weiter reicht, wie sich aus der verhältnismäßig langwelligen, bis zu 2000 Å reichenden Absorption[3]) ergibt, zeigt Additionsreaktionen. Daß Benzol sich so verhält, obwohl doch die $p$-Elektronenwolke in der Richtung senkrecht zur Ringebene frei und ungeschützt ist, dürfte vermutlich daran liegen, daß die Polarisierbarkeit des Gesamtmoleküls in dieser Richtung wesentlich kleiner, etwa halb so groß als in den anderen Richtungen (in der Ebene) ist[4]). (Wahrscheinlich ist sogar die Teilpolarisierbarkeit aller $p$-Elektronen in dieser Richtung kleiner als diejenige aller $C-H$-Einfachbindungselektronen in dieser Richtung[5]).)

Versucht man, aus der von Stuart und Volkmann[6]) aus der elektrischen Doppelbrechung errechneten Anisotropie der optischen Polarisierbarkeiten einen Schluß zu ziehen auf die Anisotropie der Ladungsverteilung, so ergibt sich bei Annahme der Proportionalität der Polarisierbarkeit mit der dritten Potenz[7]) des Abstands

$$\frac{r'}{h'/2} = \sqrt[3]{\frac{b_3}{b_2}} = \sqrt[3]{\frac{123{\cdot}1 \cdot 10^{-25}}{63{\cdot}5 \cdot 10^{-25}}} = \sqrt[3]{1{\cdot}94} = 1{\cdot}25.$$

[1]) Daß die Tiefenreichweite der $CH$- und $CC$-Einfachbindungselektronen senkrecht zur Ringebene geringer ist als die der $p$-Elektronen in dieser Richtung, ist auch (bei den dort gemachten Voraussetzungen) mit der in Anm. 1, S. 107 abgeschätzten Anisotropie der Einfachbindungselektronen verträglich. [2]) W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 2. Aufl. Leipzig 1934. 1. Bd. S. 430ff. [3]) G. Scheibe und H. Grieneisen, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 52 bis 56. [4]) Vgl. hierzu S. 106 unten. [5]) Vgl. hierzu Anm. 2, S. 107. [6]) H. A. Stuart und H. Volkmann, Z. Physik **80** (1933) 107. Vgl. auch H. A. Stuart, Molekülstruktur. Berlin 1934. S. 224. [7]) Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dr. A. Schöntag läßt sich auf Grund der Betrachtung der

Hierbei beziehen sich diese Polarisierbarkeiten auf das Gesamtmolekül und man erhält so das Verhältnis der mittleren Halbmesser der Gesamtelektronenraumerfüllung. Der Verhältniswert 1·25 ist gut verträglich mit dem oben ermittelten oberen Grenzwert 1·7 sowie dem Verhältniswert 1·4 der $p$-Elektronenraumerfüllung, da voraussichtlich die Anisotropie der $p$-Elektronen größer ist als die der Einfachbindungselektronen.

Unter Zugrundelegung der Verhältniswerte

$$(r:h/2)^3_{p\text{-El.}} = (b_3:b_2)_{p\text{-El.}} = 1{\cdot}4^3 = 2{\cdot}75$$

und

$$(r':h'/2)^3_{\text{Ges.-El.}} = (b_3:b_2)_{\text{Ges.-El.}} = 1{\cdot}25^3 = 1{\cdot}94$$

kann man mit Hilfe der bekannten Molrefraktionswerte $R$ auf Grund der Additivität der Polarisierbarkeiten einen Anhaltspunkt gewinnen für die Absolutwerte[1]) der Teilpolarisierbarkeiten (sowohl der Doppelbindungs- als der Einfachbindungselektronen) als auch für die Anisotropie der $CC$- und $CH$-Bindungen. Hieraus ist zu schließen, daß auch mit einer verhältnismäßig starken Anisotropie der Einfachbindungselektronen im fertigen Molekül gerechnet werden muß[2]).

---

Potentialkurve eines gebundenen Elektrons und ihrer Abhängigkeit vom Kernabstand dieser funktionelle Zusammenhang in erster Näherung annehmen, was auch mit der Dimension [cm³] der Polarisierbarkeit verträglich ist.

[1]) $R_{p\text{-El.}} = R_{\text{Ges.}} - 6\,R_{CH} - 6\,R_{CC} = (4\,\pi/3)\cdot N_L\cdot \alpha_{p\text{-El.}}$,

$$\alpha_{p\text{-El.}} = (1/3)\,(2\,b_3 + b_2)_{p\text{-El.}} = (3/4\,\pi\,N_L)\,(R_{\text{Ges.}} - 6\,R_{CH} - 6\,R_{CC})$$
$$= 34{\cdot}3\cdot 10^{-25}\,[\text{cm}^3],$$
$$b_3 = 2{\cdot}75\,b_2 \text{ für die } p\text{-Elektronen},$$
$$(1/3)\,(2\cdot 2{\cdot}75\,b_2 + b_2) = (3/4\,\pi\cdot 6{\cdot}06\cdot 10^{23})\,(26{\cdot}18 - 6\cdot 1{\cdot}705 - 6\cdot 1{\cdot}209),$$
$$b_{2,\,p\text{-El.}} = 15{\cdot}8\cdot 10^{-25}\,[\text{cm}^3], \qquad b_{3,\,p\text{-El.}} = 43{\cdot}5\cdot 10^{-25}\,[\text{cm}^3].$$

Nun ist

$$b_{3,\,CH} + b_{3,\,CC} = b_{3,\,\text{Ges.}} - b_{3,\,p\text{-El.}} = (123{\cdot}1 - 43{\cdot}5)\cdot 10^{-25} = 79{\cdot}6\cdot 10^{-25},$$
$$b_{2,\,CH} + b_{2,\,CC} = b_{2,\,\text{Ges.}} - b_{2,\,p\text{-El.}} = (63{\cdot}5 - 15{\cdot}8)\cdot 10^{-25} = 47{\cdot}7\cdot 10^{-25}.$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{b_{3,\,CH} + b_{3,\,CC}}{b_{2,\,CH} + b_{2,\,CC}} = \frac{79{\cdot}6\cdot 10^{-25}}{47{\cdot}7\cdot 10^{-25}} = 1{\cdot}67$$

und

$$\alpha_{CH+CC} = \left(\frac{2\,b_3 + b_2}{3}\right)_{CH+CC} = 69{\cdot}0\cdot 10^{-25}\,[\text{cm}^3].$$

[2]) Vgl. hierzu S. 106. — Da die $CH$-Bindungsrefraktion größer als die der $CC$-Bindung ist, hat auch die $CH$-Teilpolarisierbarkeit jeweils an der Summe $b_{CH}+b_{CC}$ voraussichtlich den entsprechend größeren Anteil. Daraus folgt unter anderem, daß $b_{2,\,CH} > b_{2,\,CC}$ und infolgedessen $b_{2,\,CH} > b_{2,\,p\text{-El.}}$ ist. Hier ist aber zu bemerken, daß an der Teilpolarisierbarkeit $b_{2,\,CH}$ 6 Elektronenpaare, an $b_{2,\,p\text{-El.}}$ nur 3 Elektronenpaare beteiligt sind, so daß also auf 1 Elektronenpaar gerechnet natürlich die $p$-Elektronen die größere Polarisierbarkeit haben.

Man kann die so ermittelten Werte der Teilpolarisierbarkeiten zur Berechnung der Bildungswärme der Molekülverbindung von Benzol mit *s*-Trinitrobenzol benutzen. Diese ist von BRIEGLEB[1]) unter Einsetzung der Gesamtpolarisierbarkeiten ($\alpha_p$ und $\alpha_n$) zu 1·8 kcal berechnet worden. Da aber bei der Verbindungsbildung sich die Ringebenen aufeinander legen, so ist sicherlich im wesentlichen nur die Teilpolarisierbarkeit des Benzolmoleküls senkrecht zur Ringebene maßgebend. Setzt man diese ein, so erhält man den wesentlich besseren Wert von $U = U_p + U_n \approx 1$ kcal, während der gemessene Wert $U \geq RT \approx 0{\cdot}6$ kcal beträgt.

Mit den so wahrscheinlich gemachten Werten für die Ausdehnung der *p*-Elektronenwolken[2]), also $r \approx 2{\cdot}6$ und $h/2 \approx 1{\cdot}9$ Å und der Annahme, daß die Tiefenreichweite senkrecht zur Ringebene sowie der Übergriff der *p*-Elektronenwolke über das *C*-Kerngerüst hinaus für alle homologen Moleküle bis zum Pentacen annähernd die gleiche bleibt, kann man nun die Raumerfüllung auch dieser Moleküle abschätzen und somit deren Absorptionslage bestimmen.

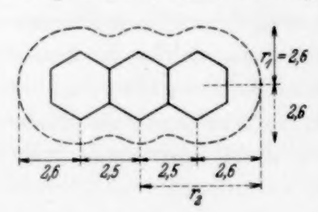


Abb. 3. *p*-Elektronenraumerfüllung für Anthracen.

So ergibt sich beispielsweise für Anthracen eine Raumerfüllung von (vgl. Abb. 3)

$$V = \frac{4\pi}{3} r_1 r_2 \cdot \frac{h}{2} = \frac{4\pi}{3} \cdot 2{\cdot}6 \cdot 5{\cdot}1 \cdot 1{\cdot}9,$$

$$V \approx 106 \text{ Å}^3.$$

Die allgemeine Formel für die näherungsweise zu berechnende Raumerfüllung[3]) der mehrkernigen aromatischen Ringe ist demnach also

$$V = \frac{4\pi}{3} r_1 \cdot \frac{h}{2} \cdot r_2 = \frac{4\pi}{3} \cdot 2{\cdot}6 \cdot 1{\cdot}9 \cdot r_2 \approx 20{\cdot}7\, r_2,$$

wobei $r_2$ von Ring zu Ring in erster Näherung um $2{\cdot}5/2 = 1{\cdot}25$ Å wächst. Die so ermittelten Werte für die Raumerfüllungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

---

[1]) G. BRIEGLEB, Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 58 bis 78. [2]) Vgl. hierzu S. 116 und 117. [3]) Das Ellipsoid liefert voraussichtlich für die höheren Glieder eine zu geringe Raumerfüllung, worauf freundlicherweise Herr Dr. TH. FÖRSTER aufmerksam machte.

Tabelle 2.

| | $z$ | $r_2$ Å | $V = 20{\cdot}7\, r_2$ Å$^3$ |
|---|---|---|---|
| Benzol | 3 | 2·6 | (56) |
| Naphthalin | 5 | 3·85 | (83) |
| Anthracen | 7 | 5·1 | ≈ 106 |
| Naphthacen | 9 | 6·35 | ≈ 131 |
| Pentacen | 11 | 7·6 | ≈ 157 |

Hier bedeutet $z$ die Zahl der konjugierten Doppelbindungen bzw. die Zahl der $p$-Elektronenpaare. $r_2$ ist der Halbmesser[1]) der $p$-Elektronenwolke in der Richtung $a_3$ der Längserstreckung des Moleküls, d. h. der Richtung der Verbindungslinie der Ringmittelpunkte.

**Bestimmung der Bandenlage.**

Wie oben S. 102 schon dargelegt worden ist, ist für die wirksame Dichte bei der Elektronenwolkenschwingung offenbar nur ein einziges $p$-Elektron in dem gesamten im Molekül zur Verfügung stehenden Raum der $p$-Elektronenwolke maßgeblich.

Es ist natürlich denkbar, daß noch ein weiteres $p$-Elektron (oder gar noch mehrere) in den Schwingungsmechanismus einbezogen wird, was nur zu bedeuten braucht, daß die Schwingungsenergie auch auf dieses $p$-Elektron übergehen kann infolge der Kopplung beider. In diesem Fall verdoppelt (oder vervielfacht) sich die wirksame Elektronendichte und gibt so Anlaß zu einer Oberschwingung, die im Fall der doppelten Dichte das $\sqrt{2}$fache der Grundschwingung beträgt[2]). Diese Oberschwingungen zweiter Art, wie wir sie nennen wollen, sind also das Vielfache der Quadratwurzel ganzer Zahlen von der Grundschwingung.

Eine gleichzeitige Anregung mehrerer $p$-Elektronen, was ebenfalls eine entsprechende Vervielfachung der Dichte zur Folge

---

[1]) $r_2$ läßt sich näherungsweise darstellen durch die Formel

$$r_2 = 2{\cdot}6 + 1{\cdot}25 \cdot (z-3)/2 \text{ Å}. \qquad (4)$$

Da das Molekül von $z = 3$ bis 11 nur in der $a_3$-Richtung, und zwar um jeweils den Betrag $1{\cdot}25 \cdot 2 = 2{\cdot}5$ Å wächst und daher die Raumerfüllung um jeweils den gleichen Betrag etwa 25 Å$^3$ ansteigt, so kann man die Raumerfüllung durch eine Abhängigkeit von $z$ ausdrücken

$$V_z \approx 12{\cdot}5\, z + 18{\cdot}5 \text{ Å}^3. \qquad (4\,a)$$

[2]) Vgl. hierzu Anm. 2, S. 110.

hätte, dürfte nur bei außerordentlich großer Einstrahlungsstärke (Strahlungsdichte) möglich sein.

Bei größeren Molekülen, insbesondere wenn die $p$-Elektronenwolke eine stärkere Einschnürung an irgendeiner Stelle des Moleküls zeigt, scheint es auch möglich zu sein, daß sich durch diese Einschnürung Teilräume bilden, in denen sich eine entsprechende Teilschwingung ausbildet, deren Schwingungswert infolge der größeren wirksamen Dichte (das schwingende Elektron nimmt dann nur den Teilraum ein) entsprechend kurzwelliger liegt[1]. Dies soll in einer folgenden Mitteilung am Beispiel des $NN'$-Diäthyl-pseudoisocyanin-$Cl$ dargelegt werden. Man könnte diese Eigenschwingungen der $p$-Elektronenwolke als „Innere Schwingungen" oder als „Oberschwingungen dritter Art" bezeichnen. Ihre $\lambda$-Werte verhalten sich zur Grundschwingung angenähert wie die Wurzeln aus dem Verhältnis der betreffenden Raumerfüllungen.

Tabelle 3.

| | $V$ Å$^3$ | Å berechnet | Å beobachteter Schwerpunkt |
|---|---|---|---|
| Benzol | 56 | (2500) | 2500[2][3] |
| Naphthalin | 83 | (3040) | 3040[4] |
| Anthracen | 106 | 3440 | 3700[5] |
| Naphthacen (2,3-Benzanthracen) | 131 | 3820 | 4600[6] |
| Pentacen (2,3-6,7-Dibenzanthracen) | 157 | 4180 | (5800)[7] |

[1]) Dies kann man auch so auffassen, daß im Fall einer symmetrischen Teilung immer z. B. 2 $p$-Elektronen an der Schwingung anteilig werden und dadurch die entsprechend 2fache Dichte wirksam wird.

[2]) Die 1. Oberschwingung 2. Art (vgl. hier S. 109) würde bei Benzol Anlaß zu einer Absorption $\lambda = \frac{2500}{\sqrt{2}} = 1770$ Å geben. Hier liegt in der Tat der Schwerpunkt einer starken Absorptionsbande (vgl. E. P. Carr und H. Stücklen, J. chem. Physics **4** (1936) 760 bis 768; Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 57 bis 70).

[3]) Vgl. unter anderem V. Henri, „Etudes de Photochimie", Paris 1919, S. 126. V. Henri, J. Physique Radium **3** (1922) 181 (Abs. des Dampfes). Structure des Molecules, Paris 1925, S. 108ff. (Abs. des Dampfes). V. Henri und P. Steiner, C. R. Acad. Sci. Paris **175** (1922) 421.

[4]) Vgl. unter anderem V. Henri, „Etudes de Photochimie", Paris 1919, S. 126. D. Radulescu, G. Ostrogovich und F. Barbulescu, Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 2233, 2240. H. G. Laszlo, Z. physik. Chem. **118** (1925) 380 (Abs. des Dampfes). P. K. Seshan, Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **3** (1936) 148 bis 171 (Abs. des Dampfes). Anmerkung 5 bis 7 siehe S. 111.

Für die folgenden Abschätzungen wird nur die Grundschwingung eines einzigen im Molekül schwingenden $p$-Elektrons betrachtet. Die sich mit den in Tabelle 2, S. 109 aufgeführten Raumerfüllungen nach der Formel (1a) ergebenden Wellenlängen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt[1]).

Man sieht, daß zwar der qualitative Gang richtig zum Ausdruck kommt, daß aber die quantitative Übereinstimmung höchstens für Anthracen einigermaßen erfüllt ist, dagegen für die übrigen Verbindungen eine erhebliche mit Größerwerden der Moleküle (wachsende Zahl der konjugierten Doppelbindungen) wachsende Abweichung nach der kurzwelligen Seite vorliegt[2])[3]).

---

Fortsetzung der Anmerkungen zu Tabelle 3.

[5]) V. Henri, „Etudes de Photochimie", Paris 1919, S. 127. D. Radulescu, G. Ostrogovich und F. Barbulescu, Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 2240. E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 503 bis 519. J. Obreimow und A. Prichotjko, Phys. Z. d. Sowjetunion **1** (1932) 203 (Abs. des Dampfes). H. Göppert, Z. wiss. Photogr. **34** (1935) 156 bis 173 (Abs. des Dampfes). P. K. Seshan, siehe Anm. 4, S. 110. [6]) D. Radulescu und F. Barbulescu, Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 177 bis 188. E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 503 bis 519. P. K. Seshan, siehe Anm. 4, S. 110. [7]) E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 503 bis 519. ($\lambda$ 5800 ist nicht der Schwerpunkt, sondern die langwelligste Einzelbande.)

---

[1]) Hinsichtlich dieses Vergleiches mit den Beobachtungswerten vgl. das auf S. 100 Gesagte. [2]) Vgl. auch Anm. 3, S. 108. [3]) Wendet man die Formel (1a) auf die Diphenylpolyene

$$C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$$

an, die von Hausser, Kuhn und Smakula (Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 384 bis 389) untersucht worden sind, so zeigt sich, daß die Übereinstimmung der berechneten $\lambda$-Werte mit den beobachteten eine weit bessere ist als im Fall der carbocyclischen Verbindungen. Da die Konjugation von den endständigen Phenylgruppen in die aliphatische Verbindungskette mit ihren konjugierten Doppelbindungen nicht durchläuft (daher zählen die Doppelbindungen der Phenylgruppen nicht mit), so läßt sich leider die Absorptionslage nicht aus der des Benzols heraus ermitteln. Geht man aber auch hier wieder rückwärts vor, indem man aus der Absorptionslage sowohl des Stilbens ($\lambda \approx 3060$ Å) als des Diphenylbutadiens ($\lambda \approx 3340$ Å) nach Formel (1a) die Raumerfüllungswerte $V_{\text{Stilb.}} = 83{\cdot}4$ Å$^3$ und $V_{\text{Diph.}} = 100$ Å$^3$ (bzw. das Produkt $Vs$, vgl. hierzu Formel (5a) S. 112) bestimmt, so erhält man den Raumzuwachs $\Delta V = 16{\cdot}6$ Å$^3$, den eine Gruppe $-CH=CH-$ mit sich bringt.

Mit der Annahme, daß mit wachsendem $n$ der Diphenylpolyene der Raumzuwachs (bzw. ($Vs$)-Zuwachs) der gleiche ($= 16{\cdot}6$ Å$^3$) bleibt, erhält man die jeweiligen Schwerpunkte der langwelligsten Absorptionsbanden zu:

**Erweiterung der Schwingungsformel.**

Zur Beseitigung des systematischen Ganges der Abweichung wurde versucht, die bei der Herleitung der Schwingungsformel benutzte Näherung $s = 1$ fallen zu lassen und den Schwächungsfaktor $s$ im Coulombschen Kraftgesetz einzuführen. Es ist also

$$m\ddot{x} = \frac{1}{s_i}\cdot e\cdot \mathfrak{E} = \frac{1}{s_i}\cdot 4\pi e^2 N x,$$

was zu der Schwingungsformel führt

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi}\cdot\sqrt{\frac{4\pi e^2 N}{m\cdot s_i}}\ [\mathrm{sec}^{-1}] \tag{5}$$

bzw.

$$\lambda_i = 334{\cdot}2\cdot\sqrt{V\cdot s_i}\ [\text{Å}]. \tag{5a}$$

Der Zeiger $i$ bezieht sich auf die verschiedenen Hauptrichtungen in einem anisotropen Molekül. Infolge der in den verschiedenen

| $n$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 11 | 15 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda_{\mathrm{ber.}}$ | — | — | 3610 | 3850 | 4085 | 4315 | 4520 | 5280 | 5950 Å |
| $\lambda_{\mathrm{beob.}}$ | 3060 | 3340 | 3580 | 3840 | 4030 | 4200 | 4350 | 4810 | 5130 Å |

Die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Werte ist also sehr gut für die niederen Glieder. Mit wachsender Zahl der konjugierten Doppelbindungen ergibt sich aber auch hier eine Abweichung, und zwar diesmal gegenüber den beobachteten Absorptionslagen eine langsam wachsende Abweichung nach längeren Wellen. Dies kann man so deuten, daß der $s_3$-Wert (die langwelligste Absorption wird auch hier wieder einer Elektronenwolkenschwingung in der Moleküllängserstreckung zugeordnet, was unabhängig davon ist, ob und wieweit eine Verknäuelung der Kette möglich ist) zunächst nahe bei Eins liegt und mit wachsendem $n$ langsam kleiner wird. Für $n = 11$ und $n = 15$ liegen die Beobachtungen nur für Nitrobenzol als Lösungsmittel vor (vgl. R. Kuhn, Z. angew. Chem. **50** (1937) 708). Die in obiger Tabelle angegebenen Werte sind für Benzol als Lösungsmittel abgeschätzt. Die Abweichung erfolgt etwa nach einer quadratischen Funktion mit $n$.

Trägt man $\lambda$ in Abhängigkeit von der Zahl $n$ der Doppelbindungen der Kette auf (R. Kuhn, loc. cit., trägt $\nu$ statt $\lambda$ auf), so zeigt sich ein parabelförmiger Verlauf, wie es der Gleichung (1a) entspricht.

Es ist bemerkenswert, daß G. N. Lewis und M. Calvin in einer neueren Arbeit (Chem. Rev. **25** (1939) 273 bis 328) zum qualitativen Verständnis der Rotverschiebung der Absorption dieser und anderer Körperklassen mit zunehmender Zahl der konjugierten Doppelbindungen auf klassischer Grundlage die Formel $\lambda^2 = k'n$ ableitet. Er muß hierzu allerdings die unseres Erachtens anfechtbare Voraussetzung machen, daß die Masse der schwingenden Ladung mit der Zahl $n$ proportional anwächst, während die Federkonstante $k$ im Hookeschen Gesetz konstant bleibt.

Hauptrichtungen verschiedenen Hauptpolarisierbarkeiten $b_i$[1]) müssen auch die durch die Polarisation der übrigen Elektronen bewirkten Schwächungsfaktoren $s_i$ im hier benutzten COULOMBschen Kraftgesetz und damit die Eigenschwingungen $\nu_i$ in den verschiedenen Richtungen entsprechend verschieden sein. Somit ergibt sich zwangsläufig die Anisotropie der Absorption (Dichroismus, Pleochroismus). Der funktionelle Zusammenhang zwischen den $s_i$ und den $b_i$ ist allerdings vorerst nicht angebbar, wenn man auch annehmen kann, daß der Schwächungsfaktor $s_i$ um so größer ist, je größer die Polarisierbarkeit $b_i$ des Moleküls in der betreffenden Richtung ist. Von der stofflichen Dichte $\varrho$ wird er in erster Näherung *nicht* abhängen. Nur nach Maßgabe des verhältnismäßig geringen Einflusses der Nachbarmoleküle infolge ihrer VAN DER WAALSschen Kräfte wird diese Abhängigkeit bemerkbar werden. Dies kommt in der verhältnismäßig geringen Veränderlichkeit des Absorptionsspektrums bei Änderung des Aggregatzustandes oder des Lösungsmittels zum Ausdruck.

Obwohl, wie oben S. 98 bereits gesagt wurde, der Schwächungsfaktor $s$ mit der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon$ *nicht identisch* ist und daher die CLAUSIUS-MOSOTTIsche Beziehung *nicht* den Zusammenhang mit der Polarisierbarkeit $b$ darstellt[2]), soll trotzdem in Ermangelung einer genaueren Beziehung über den Weg der *Verhältnisbildung* versucht werden, die CLAUSIUS-MOSOTTIsche Beziehung als eine erste Näherung zu benutzen. Als Bezugsmolekül soll Benzol verwendet werden. Wir setzen daher näherungsweise

$$\frac{s_{i\,x}}{s_{i\,\text{Benzol}}} \approx \frac{\varepsilon_{i\,x}}{\varepsilon_{i\,\text{Benzol}}}, \tag{6'}$$

wobei die $\varepsilon$-Werte aus den Polarisierbarkeiten mit Hilfe der CLAUSIUS-MOSOTTIschen Gleichung

$$\frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + g - 1} \cdot \frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{g} N_L \cdot b_i \tag{6}$$

bestimmt werden. In der Formel (6) bedeutet $4\pi/g$ den „inneren Feldfaktor", der für Gase bekanntlich $4\pi/3$ beträgt, für Flüssigkeiten oder feste Stoffe aber nicht bekannt ist. Insbesondere in der Unkenntnis dieses inneren Feldfaktors, der für die verschiedenen Hauptrichtungen verschieden[3]) ist, liegt die Nichtbestimmbarkeit der

---

[1]) Es handelt sich hier und im folgenden immer um die Hauptwerte in den betreffenden Hauptrichtungen des Moleküls. [2]) Vgl. hierzu Anm. 3, S. 115. [3]) Vgl. B. SUNDARA RAMA RAO, Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **3** (1936) 240 bis 243, 244 bis 248. K. S. SUNDARARAJAN, Z. Kristallogr. (A) **93** (1936) 245.

absoluten $s_i$-Werte und damit der $\lambda_i$-Werte begründet. Wir setzen versuchsweise für alle Richtungen $g = 3$ ein, dürfen aber wohl annehmen, daß durch die Verhältnisbildung zwar nicht die Größe selbst, aber der Einfluß dieser an sich unbekannten Größe wenigstens zum Teil beseitigt wird.

Da die Hauptpolarisierbarkeiten $b_i$, berechnet aus der elektrischen Doppelbrechung bzw. dem Depolarisationsgrad und der COTTON-MOUTON-Konstante (für die *Na-D-* bzw. die grüne *Hg*-Linie) nicht für alle hier behandelten Moleküle bekannt sind und daher abgeschätzt werden müssen[1]), ist man auch aus diesem Grunde auf die Verhältnisbildung mit dem Bezugsmolekül Benzol angewiesen[1]).

Man erhält also die unbekannte Bandenlage $\lambda_{ix}$ aus den Gleichungen (5a) und (6′) durch Verhältnisbildung

$$\lambda_{ix} = \lambda_{i\,\mathrm{Benzol}} \cdot \sqrt{\frac{V_x}{V_{\mathrm{Benzol}}} \cdot \frac{\varepsilon_{ix}}{\varepsilon_{i\,\mathrm{Benzol}}}}\ [\text{Å}] \qquad (7)$$

mit

$$\frac{\varepsilon_{ix}}{\varepsilon_{i\,\mathrm{Benzol}}} = \frac{1 + \frac{8\pi}{3} N_L \left(\frac{\varrho}{M} b_i\right)_x}{1 - \frac{4\pi}{3} N_L \left(\frac{\varrho}{M} \cdot b_i\right)_x} \cdot \frac{1 - \frac{4\pi}{3} N_L \left(\frac{\varrho}{M} b_i\right)_{\mathrm{Benzol}}}{1 + \frac{8\pi}{3} N_L \left(\frac{\varrho}{M} \cdot b_i\right)_{\mathrm{Benzol}}}. \qquad (6\,\mathrm{a})$$

Die so berechneten $\lambda_i$-Werte werden zwar voraussichtlich eine bessere Angleichung an die Erfahrungswerte geben, aber es kann bei dem rohen Abschätzungsverfahren nicht erwartet werden, daß die zahlenmäßige Übereinstimmung eine vollständige ist. Sie werden aber einen ungefähren Anhaltspunkt dafür geben, wie die gegenseitige spektrale Lage für die verschiedenen Schwingungsrichtungen ist.

In der üblichen Weise wird die Hauptpolarisierbarkeit in der Längsrichtung des Moleküls (Verbindungslinie der Ringmittelpunkte) mit $b_3$, die der Molekülquerrichtung mit $b_1$ und die der Richtung senkrecht zur Ringebene mit $b_2$ bezeichnet. (Die entsprechenden Zeiger 1, 2, 3 gelten für den Schwächungsfaktor $s$ bzw. die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon$ sowie die Absorptionslage $\lambda$). Die gemessenen bzw. die berechneten Polarisierbarkeiten sind natürlich die des Gesamtmoleküls, also aller $s$- und $p$-Elektronen. Gerade diese müssen wir einsetzen, da ja die Polarisation aller dieser Elektronen für die COULOMBsche Kraftwirkung bei unserer Elektronenwolkenschwingung wirksam wird.

---

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 118.

Um nun die Formel (7) zur Berechnung der Bandenlage sowie zu Voraussagen ihrer Schwingungsrichtung für die Moleküle Naphthalin bis Pentacen benutzen zu können, müssen die entsprechenden Werte des Bezugsmoleküls Benzol bekannt sein: 1. die $\lambda_i$- und $b_i$-Werte, 2. der $V$-Wert.

1. Für die Wolkenschwingung in der Ebene des Benzolmoleküls wird $\lambda_3$ $(=\lambda_1) \approx 2500$ Å zugrunde gelegt. Die Zuordnung dieser Absorptionsbande zu einer Schwingung in der Ringebene rechtfertigt sich aus der Tatsache, daß die Polarisierbarkeit $b_3(=b_1)$ in dieser Ebene größer ist als senkrecht zu dieser Ebene[1]). Man wird also der größten Polarisierbarkeit infolge der lockersten Bindung die langwelligste Absorption zuschreiben.

Die Anwendung der Gleichungen (7) und (6a) auf das Benzol selbst erlaubt nun, die Absorptionslage der $p$-Elektronenschwingung auch senkrecht zur Ringebene zu ermitteln. Die zur Bestimmung des Verhältnisses $\varepsilon_2:\varepsilon_3$ nötigen Polarisierbarkeiten $b_2$ und $b_3$ sind aus der elektrischen Doppelbrechung von STUART und VOLKMANN[1]) für Benzol zu

$$b_3 = b_1 = 123{\cdot}1 \cdot 10^{-25}\ [\mathrm{cm}^3]$$
$$b_2 = 63{\cdot}5 \cdot 10^{-25}\ [\mathrm{cm}^3]$$

für die $Na$-$D$-Linie berechnet worden. Man erhält sodann, da die Raumerfüllung $V$ für beide Elektronenschwingungen als gleich anzunehmen ist,

$$\lambda_{2\ \mathrm{Benzol}} = \lambda_{3\ \mathrm{Benzol}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3}\right)_{\mathrm{Benzol}}}$$

Mit $\varrho_{\mathrm{fest}} = 1{\cdot}024$[2])[3]) wird $\varepsilon_2:\varepsilon_3 = 0{\cdot}585$ und es ergibt sich

$$\boldsymbol{\lambda_2 = 1915\ \text{Å}.}$$

[1]) H. A. STUART und H. VOLKMANN, Z. Physik **80** (1933) 107. Vgl. auch H. A. STUART, Molekülstruktur. Berlin 1934. S. 224.

[2]) Als Dichte des Benzols soll hier und im folgenden stets die des festen Benzols (gemessen von S. B. HENDRICKS und M. E. JEFFERSON, J. opt. Soc. Amer. **23** (1933) 299 bis 307) eingesetzt werden, da alle übrigen mit Benzol in bezug gesetzten Stoffe fest sind.

[3]) Setzt man in Gleichung (6a) die Dichte für flüssiges Benzol ein ($\varrho = 0{\cdot}879$), so erhält man einen $\lambda_2$-Wert bei 1990 Å. Würde man die Dichte des dampfförmigen Benzols einsetzen ($\varrho_{4^\circ}^{20^\circ} = 0{\cdot}0004$, vgl. SCHEEL-ROTH, Phys. Tabellen, Hw. I, 273), so erhielte man ein $\varepsilon_2:\varepsilon_3$-Verhältnis von nahezu Eins und damit gar keinen Unterschied in der Absorption. Andererseits ist aber die Absorption des Benzols in allen drei Aggregatzuständen bis auf verhältnismäßig geringe Abweichungen die gleiche. Hieran tritt also mit Deutlichkeit die Unzulänglichkeit der Formeln (6a) und (6′) für die $p$-Elektronenwolkenschwingung zutage.

Tatsächlich liegt bei 2000 Å der Schwerpunkt einer Absorptionsbande, die die gleiche Schwingungsfeingliederung wie die Bande bei 2500 Å zeigt[1]).

Das Ergebnis der Betrachtung für Benzol ist also das, daß die langwelligste Absorptionsbande bei 2500 Å einer $p$-Elektronenwolkenschwingung parallel der Ringebene und die Bande bei 2000 Å einer solchen senkrecht dazu zugeordnet wird, während die Bande bei 1770 Å, gedeutet als erste Oberschwingung zweiter Art von der Grundschwingungsbande 2500 Å (vgl. S. 109 und Anm. 2, S. 110) wie diese parallel der Ringebene liegen müßte. So erfahren die drei langwelligsten Banden des Benzols, die schon immer drei verschiedenen Elektronenbewegungen (Übergängen) zugeordnet wurden, eine zwanglose Deutung im Rahmen dieser $p$-Elektronenwolkenschwingung.

Experimentelle Untersuchungen über die Anisotropie der Absorption des Benzols liegen bisher nicht vor[2]). Daher sind entsprechende Untersuchungen in Angriff genommen worden. Sollte sich die oben geforderte Richtungszuordnung bestätigen, so wäre dies eine Stütze für die Berechtigung nicht nur der hier entwickelten Vorstellung der $p$-Elektronenwolkenschwingung, sondern auch der oben S. 113 in der Gleichung (6′) benutzten Näherung.

2. Das Ladungsellipsoid der $p$-Elektronen und damit ihre Raumerfüllung $V$ war oben S. 104f. unter der Voraussetzung von $s = 1$ bestimmt worden. Es soll nun geprüft werden, ob und wie die so gewonnenen Werte für $r$ und $h$ und damit $V$ sich ändern, wenn der Schwächungsfaktor $s$ berücksichtigt wird, wobei wieder von der Gleichung (6′) Gebrauch gemacht werden soll. Die Gleichungen (2) und (2a) der S. 105 lauten daher jetzt

$$(V \cdot s_3)_{\text{Naphth.}} = \frac{4\pi}{3} r_1 (r_1 + 1{\cdot}25) \cdot \frac{h}{2} \cdot s_{3\,\text{Naphth.}} = \left(\frac{\lambda_{3\,\text{Naphth.}}}{334{\cdot}2}\right)^2 = 83\,[\text{Å}^3], \quad (2')$$

$$(V \cdot s_3)_{\text{Benzol}} = \frac{4\pi}{3} r_1^2 \frac{h}{2} \cdot s_{3\,\text{Benzol}} = \left(\frac{\lambda_{3\,\text{Benzol}}}{334{\cdot}2}\right)^2 = 56\,[\text{Å}^3]. \quad (2\,a')$$

Durch Verhältnisbildung erhält man dann

$$\frac{r_1 + 1{\cdot}25}{r_1} \cdot \frac{s_{3\,\text{Naphth.}}}{s_{3\,\text{Benzol}}} \approx \frac{r_1 + 1{\cdot}25}{r_1} \cdot \frac{\varepsilon_{3\,\text{Naphth.}}}{\varepsilon_{3\,\text{Benzol}}} = \left(\frac{3040}{2500}\right)^2 = 1{\cdot}48. \quad (2'')$$

---

[1]) Vgl. V. Henri, Structure des Molecules. Paris 1925. S. 108ff. G. Scheibe, F. Povenz und C. F. Linström, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 283 bis 304. E. P. Carr und H. Stücklen, J. chem. Physics **4** (1936) 760 bis 768. Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 57 bis 70. [2]) Solche Untersuchungen sind bei den hier behandelten Stoffen bisher nur am Naphthacen im Sichtbaren und am Anthracen im nahen Ultraviolett durchgeführt worden. Vgl. hierzu S. 121f.

Einsetzen der Formel (6a) für das $\varepsilon$-Verhältnis unter Benutzung der hier vorweggenommenen Abschätzung[1]) für die Polarisierbarkeit $b_3$

$$b_{3\,\text{Naphth.}} = b_{3\,\text{Benzol}} \cdot \frac{r_1 + 1{\cdot}25}{r_1}$$

liefert eine Gleichung für $r_1$, aus der sich der Wert $r_1 \approx 2{\cdot}6$ Å ermitteln läßt. Setzt man diesen Wert in die Gleichung (2″) ein, so ergibt sich, daß das Verhältnis

$$\frac{\varepsilon_{3\,\text{Naphth.}}}{\varepsilon_{3\,\text{Benzol}}} \approx 1$$

ist. Da für den $h$-Wert der obere Grenzwert, für den der Betrag von $h = 3{\cdot}8$ Å wahrscheinlich gemacht wurde (vgl. S. 101), eingesetzt wurde, so scheint es berechtigt, diesen Wert ungeachtet einem Schwächungsfaktor $s \geqq 1$ beizubehalten[2]).

Würde man in den Formeln (2′) und (2a′) statt der Absorptionsschwerpunkte die langwelligeren sich entsprechenden Einzelbanden 3125 Å für Naphthalin und 2587 Å[3]) für Benzol als *o,o*-Banden einführen, so würde sich am obigen Ergebnis für $r$ nichts Wesentliches ändern: das $\lambda$-Verhältnisquadrat hat dann den Wert $\approx 1{\cdot}46$.

Die oben S. 105 vorgenommenen Abschätzungen für $r$ und $h$ und damit für die $p$-Elektronenraumerfüllungen $V$ bleiben somit auch bei Berücksichtigung des Schwächungsfaktors $s$ praktisch erhalten. Es sei hier aber nochmals auf die Unsicherheit hinsichtlich der Absolutwerte hingewiesen, die in der ungenauen Kenntnis der Polarisierbarkeit von Naphthalin wie überhaupt in der Anwendbarkeit der Formel (6′) liegt. Da wir aber hier nur Verhältnisse der Raumerfüllungen verschiedener Moleküle bilden, dürfte diese Unsicherheit der Absolutwerte nicht so wesentlich ins Gewicht fallen.

### Anwendung der erweiterten Schwingungsformel auf Naphthalin bis Pentacen.

Zur Vorausberechnung der Absorptionslagen für die $p$-Elektronenwolkenschwingung in den verschiedenen Hauptrichtungen bei den Molekülen Naphthalin bis Pentacen sind, da die $V$-Werte bereits oben (S. 109, Tabelle 2) abgeschätzt wurden, soweit alle Voraussetzungen gegeben, wenn die Polarisierbarkeiten in den verschiedenen Richtungen sowie die Dichten der Stoffe bekannt sind. Da die $b$-Werte

[1]) Vgl. unten. [2]) Man darf daher vielleicht umgekehrt schließen, daß der $s$-Wert für Benzol (wie auch für Naphthalin) nahe bei Eins liegt. [3]) H. G. de Laszlo, Z. physik. Chem. 118 (1925) 381.

nicht für alle hier behandelten Stoffe vorliegen[1][2]), sollen sie hier abgeschätzt werden, und wir benutzen zu dieser Abschätzung eine ähnliche Näherung, wie sie sich hinsichtlich der Molekülausdehnung schon (S. 104 und 108) bei der $V$-Ermittlung gut bewährt hatte, nämlich: Die Polarisierbarkeit wächst nur stark in der Längsrichtung $a_3$ des Moleküls, und zwar näherungsweise mindestens im Verhältnis der Längsdurchmesser (bezogen auf Benzol), während die Polarisierbarkeit in der $a_1$- und $a_2$-Richtung sicherlich auch etwas wächst, aber mangels einer Abschätzungsmöglichkeit gleich der des Benzols angenommen werden soll. Insbesondere für die höheren Glieder muß man wohl eine erhebliche Vergrößerung der Polarisierbarkeit und damit stärkere Rotverschiebung für die Absorptionslage der Richtung $a_1$ und $a_2$ annehmen, als sie in Tabelle 5, S. 120 berechnet wurde[2][3]). Diese Abschätzung liefert Polarisierbarkeitsverhältnisse (bezogen auf Benzol) für die Moleküllängsrichtung, die in Tabelle 4

Tabelle 4.

| | Längsdurchmesser $2\,r_2$[4]) Å | $\frac{b_{3\,x}}{b_{3\,\mathrm{Benzol}}} = \frac{2r_{2\,x}}{2r_{2\,\mathrm{Benzol}}}$ | $b_3 \cdot 10^{25}$ |
|---|---|---|---|
| Benzol | 5·2 | — | ≈123 |
| Naphthalin | 7·7 | 1·48 | ≈180 |
| Anthracen | 10·2 | 1·96 | ≈240 |
| Naphthacen | 12·7 | 2·44 | ≈300 |
| Pentacen | 15·2 | 2·92 | ≈360 |

[1]) Die optischen Hauptpolarisierbarkeiten des Naphthalins sind von mehreren Forschern bestimmt worden: G. Briegleb, Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 268; G. Berger, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 105; M. Ramanadham, Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **1** (1935) 425 bis 430; K. S. Sundararajan, Z. Kristallogr. (A) **93** (1936) 245, die zum Teil außerordentlich stark voneinander abweichen. Sundararajan gibt aus Bestimmungen der Hauptbrechzahlen am Kristall für $b_3$ eine untere Grenze von $b_3 = 209{\cdot}5 \cdot 10^{-25}$, für $b_2$ eine obere Grenze von $b_2 = 120 \cdot 10^{-25}$ und für $b_1$ einen Wert $b_1 = 180 \cdot 10^{-25}$. Man sieht hieraus, daß die oben abgeschätzten Werte tatsächlich Mindestwerte sind, der für $b_3$ etwa um 14% zu niedrig liegt. Da nun einerseits die Werte für Naphthacen und Pentacen nicht bekannt sind, andererseits aber auch die Werte für Naphthalin nicht eindeutig festliegen, soll im folgenden die oben angegebene näherungsweise Abschätzung mit Hilfe der Moleküldurchmesser vorgenommen werden. [2]) Sundararajan (a. a. O.) hat auch für Anthracen die Hauptpolarisierbarkeiten bestimmt zu $b_3 = 274 \cdot 10^{-25}$, $b_1 = 259 \cdot 10^{-25}$, $b_2 = 160 \cdot 10^{-25}$. Unsere Schätzung für $b_3$ liegt also wieder etwa 12·5% zu niedrig. [3]) Vgl. hierzu S. 121 f. das Beispiel des Naphthacens. [4]) Vgl. hierzu Gleichung (4), S. 109.

für die verschiedenen hier betrachteten Verbindungen zusammengestellt sind.

Bestimmt man nun bei Naphthalin für die beiden anderen Hauptrichtungen $a_1$ und $a_2$ die Absorptionslagen unter der oben gemachten Annahme für die Polarisierbarkeiten in diesen Richtungen, so erhält man[1]) unter Benutzung der Formeln (7) und (6a)

$$\lambda_1 = 2500 \sqrt{\frac{83}{56} \cdot 0{\cdot}71} \qquad \text{Beobachtet}$$
$$\lambda_1 \approx 2560\ \text{Å}. \qquad \lambda \approx 2700\ \text{Å}.$$

$$\lambda_2 = 1990 \sqrt{\frac{83}{56} \cdot 0{\cdot}83} \qquad \text{Beobachtet}$$
$$\lambda_2 \approx 2220\ \text{Å}. \qquad \lambda \approx 2100\ \text{Å}.$$

Die Ergebnisse der Bestimmung der Absorptionslagen für die übrigen Verbindungen sind in Tabelle 5 (S. 120) zusammengefaßt.

Hinsichtlich des Vergleichs der berechneten Werte mit den Beobachtungsergebnissen ist noch folgendes zu sagen: Die Aufteilung der Absorptionsspektren in verschiedene Elektronenbanden[2]), wie sie bei dem Vergleich hier vorgenommen worden ist, ist aus dem Aussehen der Banden sehr wahrscheinlich berechtigt und entspricht auch schon früheren Deutungen[3]). Natürlich ist das Herausschälen der Einzelbanden und somit die Bestimmung ihrer Schwerpunkte immer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Insbesondere können Schwierigkeiten entstehen, wenn Banden, die verschiedenen Elektronenschwingungen zugehören, einen Abstand von der Größenordnung einer möglichen Kernschwingung haben (vgl. hierzu S. 122).

Die Tabelle 5 zeigt, daß das wesentliche Ergebnis der Erweiterung der Schwingungsformel nicht in einer genauen quantitativen Übereinstimmung der Absorptionslagen mit den Erfahrungswerten liegt, was bei dem rohen Abschätzungsverfahren und der Unkenntnis einiger Größen[4]) auch nicht weiter verwundert, wenn auch der quantitative Gang besser dargestellt wird als in der einfachen Schwingungsformel, sondern darin, daß sie eine Aussage über die Richtungs-

---

[1]) Mit den von SUNDARARAJAN bestimmten Werten der Hauptpolarisierbarkeiten ergäbe sich für Naphthalin $\lambda_3 = 3370$, $\lambda_1 = 3050$, $\lambda_2 = 2630$ Å, wenn man ebenfalls als inneren Feldfaktor $4\pi/3$ für alle Richtungen annimmt. [2]) Vgl. hierzu auch S. 100. [3]) Vgl. unter anderem G. BRIEGLEB, Z. physik. Chem. (B) 31 (1935) 58 bis 78. [4]) Vgl. auch Anm. 3, S. 108.

Tabelle 5.

| $a_2$, $a_1$, $a_3$; $a_2 \perp$ zur Zeichenebene | Rich-tung | Polarisier-barkeit $b \cdot 10^{25}$ | $V$ | Dichte $\varrho$ | Mol.-Gewicht $M$ | $\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_{Benzol}}$ | $g$ | Wellenlänge in Å | | Von Förster[10]) berechneter langwelligster Banden-schwerpunkt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | Berechnet | Beob. Schwer-punkt | |
| Benzol . . . . . . . . . | $a_3$<br>$a_1$<br>$a_2$ | 123<br>123<br>63·5 | 56 | 1·024 | 78 | | 3 | (2500)[1])<br><br>1920 | 2500[2])<br><br>2000[3]) | 2450 |
| Naphthalin . . . . . . . | $a_3$<br>$a_1$<br>$a_2$ | 180 [210][4])<br>123 [180]<br>63·5 [120] | 83 | 1·15 | 128 | ≈ 1<br>[1·23][4])<br>0·71<br>[≈ 1]<br>0·83<br>[1·17] | 3 | (3040) [3370][4])<br>2560 [3050]<br>2220 [2630] | 3040[5])<br>2700<br>2100 | 2950 |
| Anthracen . . . . . . . | $a_3$<br>$a_1$<br>$a_2$ | 240 [274]<br>123 [259]<br>63·5 [160] | 106 | 1·24 | 178 | 1·03<br>[1·23]<br>0·60<br>[1·17]<br>0·76<br>[1·20] | 3 | 3500 [3810]<br>2665 [3720]<br>2385 [2990] | 3700[6])<br>2800<br>2500 | 3650 |
| Naphthacen . . . . . . | $a_3$<br>$a_1$<br>$a_2$ | 300<br>123<br>63·5 | 131 | 1·35 | 228 | 1·125<br>0·54<br>0·74 | 3 | 4050<br>2810<br>2620 | 4600[7])<br>3600<br>2800 | 4500 |
| Pentacen (2, 3, 6, 7-Dibenzanthracen) | $a_3$<br>$a_1$<br>$a_2$ | 360<br>123<br>63·5 | 157 | 1·45[8]) | 278 | 1·23<br>0·51<br>0·71 | 3 | 4650<br>2990<br>2810 | (5600)[9]) | 5450 |

[1]) Die 1. Oberschwingung (2. Art) ergibt sich (vgl. Anm. 2, S. 110) zu ≈ 1770 Å, beobachteter Schwerpunkt ≈ 1785 Å. [2]) Vgl. Anm. 3, S. 110, Langwelligste Einzelbande im Dampf: 2594 Å. [3]) G. Scheibe, F. Povenz und C. F. Linström, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 283 bis 304. E. P. Carr und H. Stücklen, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 57 bis 70. Langwelligste Einzelbande im Dampf: 2038 Å. [4]) Die Werte in eckigen Klammern beziehen sich auf die von Sundararajan (vgl. Anm. 1 und 2, S. 118) berech-

zuordnung erlaubt. Wenn auch zu erwarten ist, daß sich die Absolutwerte der Absorptionslagen, die bei dieser Berechnung in steigendem Maße zu kurzwellig liegen, bei genauerer Kenntnis des Schwächungsfaktors $s$ sowie auch der Raumerfüllungen $V$ in Übereinstimmung mit der Erfahrung würde berechnen lassen, so kann man doch schon jetzt die Richtigkeit der hier entwickelten Vorstellung einer klassischen Elektronenwolkenschwingung prüfen an der Richtungsabhängigkeit der Absorptionsbanden.

Was diese Zuordnung der Absorptionsbanden zu bestimmten Hauptrichtungen im Molekül betrifft, so sind diesbezügliche Untersuchungen bisher nur an einigen der hier behandelten Moleküle, und zwar an Anthracen und Naphthacen[1][2][3] durchgeführt worden. KRISHNAN und SESHAN finden als Absorptionsbanden des in Chrysenkristallen eingebauten Naphthacens 4850 Å (20618 $cm^{-1}$), 4530 Å (22075 $cm^{-1}$) und 4280 Å (23365 $cm^{-1}$), wenn der elektrische Lichtvektor in der Molekülebene, also in der $a_3$- und $a_1$-Richtung schwingt, während das sichtbare Licht, das senkrecht zur Molekülebene also in der $a_2$-Richtung schwingt, praktisch nicht absorbiert wird bzw. obige Banden nur sehr schwach erscheinen. Dasselbe Verhalten finden sie auch an Naphthacenkristallen. Auch im nahen Ultraviolett ergibt sich für Anthracen (wie auch für 1,2,5,6-Dibenzanthracen u. a.), daß die Absorption am stärksten ist, wenn der

Fortsetzung der Anmerkungen zu Tabelle 5.

neten Hauptpolarisierbarkeiten. [5]) H. G. DE LASZLO, Z. physik. Chem. **118** (1925) 380ff. Langwelligste Einzelbande im Dampf: 3125 Å. [6]) Vgl. Anm. 5, S. 111, langwelligste Bande im Alkohol: 3755, im Dampf: 3710 Å. [7]) Vgl. Anm. 6, S. 111, von K. S. KRISHNAN und P. K. SESHAN, Z. Kristallogr. (A) **89** (1934) 538 bis 540 wurde der Stoff, gelöst in Chrysenkristallen, gemessen. Die Banden lagen bei 4850, 4530, 4280 Å mit Schwingungsrichtung parallel der Ringebene (vgl. auch hier S. 121). In Benzol gelöst liegen die Banden bei 4750, 4450 und 4200 Å, ferner 3700 und 3500 Å. [8]) Die Dichte wurde aus dem Gang der Dichten Naphthalin — Anthracen — Naphthacen abgeschätzt. [9]) Vgl. Anm. 7, S. 111. Die langwelligsten Einzelbanden liegen in Pyridinlösung bei 5800, 5340 und 4950 Å. [10]) TH. FÖRSTER, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 287 bis 306.

[1]) K. S. KRISHNAN und P. K. SESHAN, Current Sci. **3** (1934) 26 bis 27. Z. Kristallogr. (A) **89** (1934) 538 bis 540. Acta phys. Polon. **5** (1936) 291. [2]) J. OBREIMOW und A. PRIJOTJKO, Phys. Z. d. Sowjetunion **9** (1936) 48 bis 56. (Absorption des Anthracens bei 20° K in polarisiertem Licht.) [3]) Im hiesigen Institut sind ebenfalls diesbezügliche Untersuchungen im Gang.

Lichtvektor parallel der Molekülebene schwingt. Nach ihren Ergebnissen sind die Absorptionslagen praktisch unabhängig von der Schwingungsrichtung[1][2]).

Der Befund von KRISHNAN und SESHAN bestätigt jedenfalls die auf Grund der angenommenen Wolkenschwingung gehegte Erwartung, wonach die Absorption in der Richtung senkrecht zur Ringebene wesentlich kurzwelliger, und zwar im Ultraviolett liegen müßte, daher also sichtbares Licht in dieser Richtung nicht absorbiert werden kann.

Daß die drei Banden des in Chrysen eingebauten Naphthacens eine Kernschwingungsbandenfolge darstellen, die zu einer einzigen Elektronenwolkenschwingung gehören[3]), erscheint nach der erheblichen Abstandsänderung 1457 → 1290 $cm^{-1}$ unwahrscheinlich. Allenfalls könnten die Banden 4530 Å und 4850 Å der gleichen Elektronenschwingung angehören, wobei die kurzwelligere (4530 Å) durch die Überlagerung einer Kernschwingung von etwa 1460 $cm^{-1}$ verursacht ist. Man sollte dann beide Banden der Längsrichtung $a_3$ des Naphthacenmoleküls zuordnen. Die kurzwelligste Bande 4280 Å wäre dann voraussichtlich der $a_1$-Richtung zuzuschreiben.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die bisherigen Versuchsergebnisse sich gut mit der oben gemachten Voraussage vertragen, daß die langwelligste Absorptionsbande eines ungesättigten,

---

[1]) In dieser Formulierung der Ergebnisse scheint ein Widerspruch zu unseren Erwartungen zu liegen. Dazu ist das Folgende zu bemerken: Wenn für zwei Hauptschwingungsrichtungen 1 und 2 getrennte Absorptionsbanden $\lambda_1$ und $\lambda_2$ vorhanden sind, aber entweder durch Kopplung oder ungenügende Ausrichtung bei Einstrahlung parallel der Richtung 1 (bzw. 2) auch die Schwingungsrichtung 2 (bzw. 1) zum Teil angeregt wird, so wird das Gesamtspektrum in beiden Fällen hinsichtlich der Lage das gleiche Aussehen zeigen und die beiden Banden $\lambda_1$ und $\lambda_2$ werden nur jeweils in ihrer Stärke unterschiedlich sein. In diesem Sinne möchten wir auch die obigen Ergebnisse beurteilen. Zu einer klareren Deutung der Ergebnisse von KRISHNAN und SESHAN müßten natürlich auch die Richtungsspektren im nahen und fernen Ultraviolett herangezogen werden.

[2]) Nach den bisherigen Ergebnissen im hiesigen Institut zeigt sich bei reinen Naphthacenkristallen in verschiedenen Richtungen eine deutliche Verschiebung der Absorptionslage bei kaum veränderter Absorptionsstärke. Ähnliche Ergebnisse liegen bei Farbstoffen vor, wo verschiedene Absorptionsbanden verschiedenen Hauptrichtungen im Molekül zugehören. Vgl. G. SCHEIBE und L. KANDLER, Naturwiss. **26** (1938) 412 bis 413. G. SCHEIBE, Z. angew. Chem. **52** (1939) 631 bis 637.

[3]) Vgl. hierzu S. 119.

eben gebauten Moleküls einer Elektronenschwingung parallel zur Molekülebene, sowie daß der Schwingung senkrecht zur Ringebene voraussichtlich eine kurzwelligere (im Ultraviolett) gelegene Absorption entsprechen sollte.

Daß in der Richtung senkrecht zur Molekülebene dieselben Banden wie in der Molekülebene ganz schwach kommen[1]), wird vermutlich daran liegen, daß die Ausrichtung keine vollständige ist, d. h. ein Teil der Moleküle mit ihrer Ebene bzw. mit einer Komponente in dieser Richtung liegen, oder aber, daß eine grundsätzliche Mitnahme, d. h. Kopplung der Elektronenschwingung parallel der Ebene mit der Schwingung senkrecht zur Ebene, wenn auch nur schwach, vorhanden ist[2]).

Ein derartiger Fall scheint unter anderem[3]) auch bei dem Farbstoff *NN'*-Diäthyl-pseudoisocyanin-*Cl* im ausgerichteten, polymerisierten Zustand vorzuliegen[4]). Strahlt man nämlich blaues Licht senkrecht zur Längserstreckung der Riesenmoleküle polarisiert ein, so wird es absorbiert. Die Riesenmoleküle fluoreszieren dabei aber gelb, und zwar in der Richtung ihrer Längserstreckung.

Die Anwendung unserer Vorstellungen ganz allgemein auf Moleküle mit konjugierten Doppelbindungen führt dazu, daß man in den meisten Fällen aus ihrem Aufbau (soweit ihre Konstitution bekannt ist) im Vergleich zu einem anderen ungesättigten Molekül den unmittelbaren Schluß auf die qualitative Lage der Absorption ziehen kann, ob der betreffende Stoff kurzwelliger oder langwelliger absorbiert, oder ob er etwa die gleiche Absorptionslage zeigen wird. So kann man z. B. sagen, daß alle substituierten Benzole langwelliger absorbieren werden als das Benzol selbst. Besitzt der Substituent noch Doppelbindungen oder unbeschäftigte Elektronen, die in die Konjugation einbezogen werden können (z. B. Nitrobenzol, Anilin, Phenol usw.), so wird man eine wesentlichere Rotverschiebung der Absorption erwarten, andernfalls (z. B. Toluol, Diphenyl, Benzoesäure usw.) nur eine verhältnismäßig geringe, da sich die Raum-

[1]) Hierbei ist Voraussetzung, daß das eingestrahlte Lichtbündel streng parallel ist. [2]) Eine solche Kopplung kann man sich vielleicht ähnlich vorstellen, wie sie bei der Miterregung der Querschwingung eines Körpers bei Anregung einer Längsschwingung vorliegt. [3]) Vgl. auch A. Jablonski, Z. Physik **96** (1935) 238. Acta phys. Polon. **3** (1934) 421. [4]) Vgl. G. Scheibe, A. Schöntag und F. Katheder, Naturwiss. **27** (1939) 499 bis 501.

erfüllung $V$ praktisch nicht, dagegen wohl die Polarisierbarkeit bzw. der Schwächungsfaktor $s$ ändert.

Als besonders eindrucksvolle Beispiele dieser beiden Fälle seien die Absorptionen des Anilins und Aniliniumions (nach Messungen von Kortüm[1]) und die der Benzoesäure und des Benzoations (nach eigenen unveröffentlichten Messungen) erwähnt. Insbesondere muß man bei *Unterbrechung der Konjugation* eine mehr oder weniger starke *Blauverschiebung* der Absorption erwarten. Unterbricht man in der Mitte des Moleküls bzw. der Konjugation, d. h. halbiert man etwa die $p$-Elektronenraumerfüllung, so muß die Absorptionslage $\lambda$ um etwa den Faktor $1/\sqrt{2}$ kurzwellig verschoben liegen. Z. B. muß die Entfärbung des $NN'$-Diäthyl-pseudoisocyanin-$Cl$ mit Säure zur Absorption des Chinoliniums führen, da hier die $H^+$-Anlagerung so erfolgt, daß die Konjugation an der Methinbrücke (Molekülmitte) zerstört wird, das entfärbte Farbstoffmolekül also praktisch aus zwei Chinoliniumhälften besteht. Dies ist auch tatsächlich der Fall.

Diese hier nur kurz gestreifte Erweiterung der Anwendung auf andere Stoffklassen ungesättigter Moleküle, insbesondere die Farbstoffe, soll in einer späteren Mitteilung ausführlicher behandelt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß vorliegend entwickelte Vorstellung zwar noch nicht auf das genaueste die Absorptionslagen ungesättigter ringförmiger Verbindungen liefert, aber doch außer dem qualitativ richtigen Gang sowie der Richtungsabhängigkeit der Absorption einen anschaulichen Weg eröffnet zum Verständnis des Zusammenhanges zwischen Farbe und Konstitution dieser Verbindungen.

Daraus ergibt sich eine Bestätigung des eingangs S. 95 vorausgesetzten klassischen Verhaltens dieser Systeme. Sie besitzen verhältnismäßig locker gebundene $p$-Elektronen mit verhältnismäßig weitreichenden „Bahnen", die zu großer diamagnetischer Suszeptibilität Anlaß geben und sie sind so offenbar eine Vorstufe zu den Metallen mit ihren freien Leitungselektronen, was mit den metallischen Eigenschaften ihres Grenzvertreters, des *Graphits*, in gutem Einklang steht. Aber auch ähnlich gebaute Farbstoffsysteme mit mehreren kondensierten aromatischen Ringen, wie z. B. das oben bereits erwähnte Pseudoisocyaninchlorid mit seiner fast wie metallische

[1]) G. Kortüm, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 39 bis 66.

Spiegelung aussehenden Resonanzfluorescenz im polymerisierten Zustand[1]) deuten darauf hin, daß diese Körperklasse eine Zwischenstellung zwischen Leitern und Nichtleitern einnimmt, wobei sie aber nicht etwa als Halbleiter aufgefaßt werden sollen.

Im besonderen Fall aromatischer konjugierter Systeme wird das Gesamtsystem des fertigen Moleküls von der Quantenmechanik angesehen als zustandegekommen durch eine Überlagerung so vieler Zustände als chemisch angebbare Strukturen vorhanden sind, die quantenmechanisch miteinander gekoppelt sind. Die durch diese Kopplung, die auch als Mesomerie bezeichnet wird, entstehenden neuen Zustände sind mögliche energetische Zustände des Moleküls. Molekülgruppen mit mesomerem Charakter sollen eine Rotverschiebung der Absorption zur Folge haben[2]).

Wie schon S. 96 bemerkt, sind von SKLAR sowie FÖRSTER die Energiezustände einiger einfacher aromatischer Ringverbindungen mit einem quantenmechanischen Näherungsverfahren berechnet worden. Der Unterschied der beiden tiefsten Energiestufen liefert die langwelligste Absorptionsbande, deren Übereinstimmung mit den beobachteten Werten sehr gut ist, wie Tabelle 5 letzte Spalte zeigt. Allerdings wird über die Zuordnung zu einer Richtung im Molekül nichts ausgesagt.

Soweit der Begriff der Mesomerie nur den quantenmechanischen Überlagerungszustand als einen eindeutigen stationären Zustand zum Ausdruck bringt, und nicht, wie es zuweilen geschieht, einen Ausdruck für eine Valenztautomerie, d. h. zeitlich veränderliche Ladungsdichte (Oszillation von Elektronen) bereits im Grundzustand darstellt, deckt er sich unseres Erachtens mit dem hier benutzten Bild einer $p$-Elektronenwolke, die dem Gesamtmolekül, soweit die durch-

[1]) G. SCHEIBE und L. KANDLER, Naturwiss. **26** (1938) 412 bis 413.

[2]) Daß diese Auffassung in ihren Schlußfolgerungen nicht immer zu richtigen Ergebnissen führt, zeigt KORTÜM (loc. cit.) am Beispiel der Nitrogruppe: Wenn der mesomere Charakter der Nitrogruppe eine Rotverschiebung der Absorption nach sich ziehen soll, so müßte das Tetranitromethan eine verhältnismäßig langwellige Absorption zeigen, was nicht der Fall ist. Sie liegt in Wirklichkeit (nach Messungen von KORTÜM) unterhalb 2300 Å. Dieser Sachverhalt ergibt sich aus unserer Vorstellung als eine selbstverständliche Folgerung, da die $NO_2$-Gruppen in keinerlei Konjugation zueinander stehen und daher jede $NO_2$-Gruppe für sich selbständig ist. Die Raumerfüllung der absorbierenden Elektronen der Nitrogruppe ist aber verhältnismäßig klein und die Absorption muß daher entsprechend weit im ultravioletten Spektralbereich liegen.

laufende Konjugation reicht, zugehört. Mesomere Beteiligung bestimmter Gruppen bedeutet in unserem Bilde eine entsprechende Erweiterung der $p$-Elektronenraumerfüllung.

Für das Verständnis der Lichtabsorption ist, wie man sieht, der Begriff der Mesomerie mit hinschreibbaren Grenzstrukturen entbehrlich.

Für anregende Erörterungen möchte ich auch an dieser Stelle den Herren Professor Dr. G. Scheibe, Professor Dr. C. A. Knorr und Dr. A. Schöntag meinen besten Dank aussprechen.

München, Physikalisch-chemisches Institut der Techn. Hochschule München.

Im Brachet 1940.

# Über den Einfluß des Lichtes auf Celluloselösungen.

Von

**Erwin Steurer.**

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. HESS, Berlin-Dahlem.)

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 23. 7. 40.)

Durch Untersuchung der Wirkung des ultravioletten Lichtes auf Lösungen von Methylcellulose in Dioxan werden im Zusammenhang mit der Bestimmung der optischen Absorption sowie des Endgruppengehaltes und anderer Eigenschaften Aussagen über die Art und den Ort der durch das Licht in der Cellulose gespaltenen Bindungen gewonnen.

## 1. Zur Charakterisierung der durch Licht beeinflußten Bindungskräfte.

Zur Untersuchung des Lösungszustandes hochpolymerer Naturstoffe kommt der photochemischen Einwirkung besondere Bedeutung zu, da infolge der ausgezeichneten Dosierbarkeit der optischen Energie (Intensität und Frequenz) eine Auswahl in der Beeinflussung der verschiedenen Bindungsarten (neben verschiedenartigen intramolekularen auch zwischenmolekulare Bindungen) in einem Maße gegeben erscheint, wie sie bei der sonst üblichen Anwendung von chemischen und thermischen Reaktionen nicht möglich ist.

Das die hochmolekularen Stoffe kennzeichnende Verhalten in der flüssigen Phase ist die Bildung kolloider Lösungen, die sich je nach der Vorbehandlung dieser Stoffe hinsichtlich des viscosimetrischen oder osmometrischen Verhaltens in charakteristischer Weise voneinander unterscheiden. Durch mechanische, thermische oder chemische Einwirkung (Mahlung, Erhitzung in organischen Lösungsmitteln, Säurewirkung) kann man eine Senkung der Viscosität und des osmometrisch bestimmbaren Teilchengewichtes erreichen. Bei keiner von diesen Abbauarten aber ist eine Einsicht in den Elementarmechanismus der Abbauwirkung möglich, die eindeutige Folgerungen auf das Vorhandensein bestimmter, die Kolloideigenschaften bedingenden Bindungskräfte zuläßt. Demgegenüber erscheint der Lichtabbau für weitere Aufschlüsse geeignet, da das Licht im Gegensatz zu den

anderen Abbauarten einen Einblick in das Teilchen ohne Mitwirkung eines zweiten Reaktionspartners gestattet und infolge der scharf definierbaren Energieverhältnisse übersichtliche Bestimmungsparameter eingeführt werden können.

Der bisher als gesichert zu betrachtende Bestand unserer Kenntnisse über photochemische Reaktionen an organischen Substanzen begründet sich in erster Linie auf die chemische Untersuchung der aus den primär entstandenen Spaltungsstücken hervorgegangenen sekundären Stabilisierungsprodukte, aus denen bei bekannter Konstitution der bestrahlten Substanz oft ohne weiteres Rückschlüsse auf die Art der angeregten und aufgespaltenen Bindungen gegeben sind. Dabei hat sich immer wieder bestätigt, daß die Sekundärreaktion in mehreren Richtungen stattfindet, und daß die Anregung und Spaltung nur einer einzigen Bindungsart auch bei Bestrahlung mit sehr kleinen Frequenzbereichen nur in seltenen Fällen gelingt[1]). Ist die Konstitution einer bestrahlten Substanz wie im vorliegenden Fall der organischen Hochpolymeren noch nicht hinreichend gesichert und infolgedessen eine eindeutige Einordnung der sekundären Stabilisierungsprodukte in das Konstitutionsbild der bestrahlten Substanz noch nicht möglich, so stellt sich bei der Untersuchung der Lichtreaktion in erster Linie die Aufgabe Bindungsart und Reaktionsort der angeregten bzw. aufgespaltenen Bindungen, die für den Abbau der Teilchen in den Lösungen maßgebend sind, möglichst exakt zu bestimmen.

Im folgenden wird über Bestrahlungsversuche an dem System Methylcellulose—Dioxan berichtet, das unter anderem deshalb gewählt wurde, weil Methylgruppen im UV selbst nur in untergeordnetem Maße absorbieren und Dioxan in dem verwendeten Frequenzbereich genügend durchlässig ist. Bei Einstrahlung von UV zeigen die Lösungen einen starken Viscositätsabfall, der sich auf Grund eingehender Versuche als irreversibel erweist. Wir haben die Abhängigkeit des Viscositätsabfalls von der eingestrahlten Wellenlänge in einem Frequenzbereich von 2200 bis 3600 Å untersucht. Durch den Vergleich des erhaltenen Wirkungsspektrums mit den Absorptionsspektren der unbestrahlten Methylcellulose, den Bestrahlungsprodukten so-

---

[1]) Vgl. z. B. die von W. Kuhn und H. Martin [Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 93] durchgeführte Trennung der *Cl*-Isotopen durch Bestrahlung von Phosgen mit der Aluminiumlinie $\lambda = 2816{\cdot}179$ Å.

wie den Absorptionsspektren von Methyläthern niedermolekularer Zucker bekannter Konstitution (Pentamethylglukose, Oktamethylcellobiose und Hendekamethylcellotriose) wird wahrscheinlich, daß die Bindungen in den Teilchen, deren Sprengung dem Viscositätsabfall zugrunde liegt, Sauerstoffbrücken sind, wobei der Charakter dieser Bindungen als Hauptvalenzen auf Grund der festgestellten Irreversibilität des Vorganges sowie durch den aus der langwelligen Grenze der optischen Wirksamkeit errechneten Mindestbetrag an Spaltungsenergie von 88 kcal/Mol durchaus gegeben erscheint. Weiterhin läßt sich wahrscheinlich machen, daß die gesprengten Sauerstoffbrücken sowohl glukosidische Bindungen innerhalb der Ketten als auch Vernetzungsbrücken zwischen den Ketten der Cellulose darstellen.

Zur Verallgemeinerung der sich aus dem Lichtabbau ergebenden Folgerungen wurden die Bestrahlungsprodukte auch noch in ihren anderen Eigenschaften wie osmotischem Druck (Teilchengröße), Fließverhalten (Polydispersität), Kristallbau und Drehwert gekennzeichnet und mit denen der bekannten Abbauarten verglichen. Schließlich wurde auch die Zeitabhängigkeit des Lichtabbaues eingehender untersucht und im besonderen mit der bei hydrolytischen Vorgängen verglichen.

## 2. Durchführung der Bestrahlungsversuche.

### a) Ausgangsstoffe.

Um sekundäre, die Lichtwirkung verändernde Störungsfaktoren möglichst auszuschalten, mußte bei den Bestrahlungen Wasser und vor allen Dingen Sauerstoff soweit wie möglich ausgeschlossen werden. Das verwendete Dioxan war nach der Vorschrift von HESS und FRAHM[1]) gereinigt und getrocknet worden.

Die verwendete Methylcellulose wurde aus technischem Baumwollkardenband durch schonende Methylierung mit Dimethylsulfat und Natronlauge (60°) nach K. HESS und Mitarbeitern[2]) unter möglichstem Ausschluß von Luft hergestellt. Diese Präparate sind in Dioxan auch in der Wärme zunächst nur schwer in Lösung zu bringen. Die Präparate werden aber von warmem Dioxan leicht aufgenommen und bleiben darin auch beim Abkühlen auf Raum-

---

[1]) HESS und FRAHM, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 2627. [2]) F. NEUMANN und K. HESS, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 724. E. LECKZYCK, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 838.

temperatur klar gelöst, wenn man sie einmal aus Chloroform z. B. mit Benzin (Sdp. 120°) umfällt (die klare etwa 1%ige Chloroformlösung mit Benzin im Verhältnis 1:1 versetzen und das Chloroform abdestillieren). Die Umfällung bewirkt keine Fraktionierung (keine Änderung der Viscosität (Chloroform), praktisch keine Verluste), sondern offenbar nur eine für die Auflösung in Dioxan günstigere Verteilung. Der Methoxylgehalt der Präparate lag zwischen 40 und 42%; $[\alpha]_D = -18{\cdot}2$ (Benzol) in Übereinstimmung mit den Angaben[1]) für gute Präparate von Methylcellulose.

Die verwendeten reinen Methylzucker Oktamethylcellobiose[2]), Hendekamethylcellotriose[3]) sind bis zur konstanten optischen Absorption aus Äther-Petroläther umkristallisiert worden. Pentamethylglukose wurde durch wiederholte Destillation über Natrium gereinigt.

Die Dioxanlösungen sowie auch das Lösungsmittel wurden vor der Bestrahlung jeweils 24 Stunden durch Stickstoff entlüftet, der in der Apparatur von H. Kautsky[4]) mit Pyrogallol bis zur positiven Nachleuchtreaktion von Trypaflavin-Silikagel[5]) vom Sauerstoff bis zu einem Partialdruck $< 5 \cdot 10^{-4}$ ($< 6{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$%) mm *Hg* befreit war. Der nach 24stündigem Durchleiten durch die Lösung auf Sauerstoff untersuchte Stickstoff zeigte nach dem Ausfrieren von Spuren an mitgerissenem Lösungsmittel einen $O_2$-Partialdruck von höchstens $1 \cdot 10^{-3}$ mm ($\sim 2 \cdot 10^{-4}$%) (geschätzt durch die Zeitdauer der Nachleuchtreaktion). Auch durch Kupferkontakt von Sauerstoff befreiter Wasserstoff ist von uns zur Entlüftung verwendet worden.

### b) Bestrahlungsgeräte.

Für die Messung der Frequenzabhängigkeit wurden etwa 40 $cm^3$ Flüssigkeit fassende, mit Zu- und Ableitungsrohr (Entlüftung) ver-

1) K. Hess und H. Pichlmayr, Liebigs Ann. Chem. **450** (1926) 29. 2) Hergestellt aus den Acetolysenprodukten der Cellulose durch Methylierung und Sublimation nach K. Hess und H. A. Schulze, bisher unveröffentlicht. 3) Hergestellt nach einer bisher unveröffentlichten Vorschrift von Herrn Dr. H. A. Schulze im hiesigen Institut; vgl. dazu K. Hess und K. Dziengel, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1594. 4) H. Kautsky und H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. **152** (1926) 342; die von H. Kautsky zur Sauerstoffabsorption vorgeschlagene Hyposulfitlösung erwies sich für unsere Zwecke infolge nicht zu vermeidender geringer Verunreinigungen als nicht brauchbar; vgl. dazu auch F. Hein und H. Schramm, Z. physik. Chem. (A) **151** (1930) 247. 5) H. Kautsky und H. Hirsch, Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935) 126.

sehene, reagensglasförmige Küvetten aus Quarz mit planer Einstrahlungsfläche verwendet und als Filter die von Schott und Gen., Jena hergestellten für UV verschieden durchlässigen Glasarten UG 1, GG 2, WG 2 bis WG 8. Für die präparative Darstellung der Bestrahlungsprodukte diente ein von der Quarzlampengesellschaft Hanau hergestelltes, technisches, hohlzylindrisches Bestrahlungsgerät aus Quarz von etwa 200 cm³ Inhalt mit axial angeordneter Lichtquelle, das mit innerem Kühlmantel versehen ist (Modell UVM 2 B).

Als Lichtquellen wurden in allen Fällen Quarz-Quecksilberlampen benutzt[1]), und zwar bei den kleinen Küvetten ein Gleichstrom-Kippbrenner für 220 Volt und 3·5 A und bei dem Gerät UVM 2 B ein lichtstarker Wechselstrombrenner für 220 Volt und 5·0 A (Modell S 700), wobei infolge der starken Wärmeentwicklung durch kaltes, fließendes Wasser gekühlt werden mußte. Die Temperatur der Lösung war während der Bestrahlung 35° C.

c) Die Messung der Viscosität

erfolgte in üblicher Weise bei konstantem Druck im Kapillarviscosimeter nach Wo. Ostwald, bei veränderlichen Drucken in den Glas- und Hochdruckviscosimetern nach Rabinowitsch-Philippoff[2]) sowie in dem Viscosimeter nach Tsuda. Die Viscosität wird in Form der Viscositätskonstanten $[\eta]$ nach Hess und Philippoff[3]) angegeben. $[\eta]$ ist eine dem Teilchengewicht proportionale Größe, die sich aus dem empirischen Gesetz $[\eta] = 8/c\,(\sqrt[8]{\eta_{\text{rel.}}} - 1)$ errechnet, das bei den verschiedensten Cellulosederivaten den Konzentrationsverlauf der Viscosität recht gut wiedergibt (Fehlerbreite $\sim 1\%$), der bekanntlich nur im „Sol“-Gebiet annähernd linear mit der Konzentration geht und im „Gel“-Gebiet stark ansteigt. Der Vorteil dieser Größe liegt vor allen Dingen darin, daß sie die Charakterisierung eines Präparates auch aus Messungen außerhalb des Solgebietes gestattet. Die verwendete Methylcellulose zeigte in Dioxan entsprechend der schonenden Methylierung die hohe Konstante $[\eta] = 8$ bis 9, woraus sich nach H. Staudinger ein Polymerisationsgrad von $P_{[\eta]} = \sim 700$ errechnet.

---

[1]) Um die Wirkung des UV auch an dem kurzwelligen Ende zu untersuchen, waren Funkenstrecken mit *Ni*-, *Cu*- und *Cd*-Elektroden herangezogen worden. Die Intensität dieser Lichtquellen erwies sich aber durchweg als zu gering, um noch Schlüsse auf eine Frequenzabhängigkeit zuzulassen. [2]) W. Philippoff, Kolloid.-Z. **75** (1936) 155. [3]) K. Hess und W. Philippoff, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1939) 639.

**d) Methylcellulose—Dioxan.**

Der Verlauf des Viscositätsabfalles und die Irreversibilität der Viscositätsbeeinflussung. In Abb. 1 ist der Verlauf des Viscositätsabfalles einer 0·6405%igen Auflösung von Methylcellulose bei Bestrahlung mit dem sehr intensiven Lichte der *Hg*-Lampe Modell S 700 wiedergegeben. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Autoren an anderen Systemen[1]) ergibt sich auch bei Methylcellulose-Dioxan eine mit zunehmender Bestrahlungsdauer abfallende Viscosität der Lösung, wobei die Viscosität nach

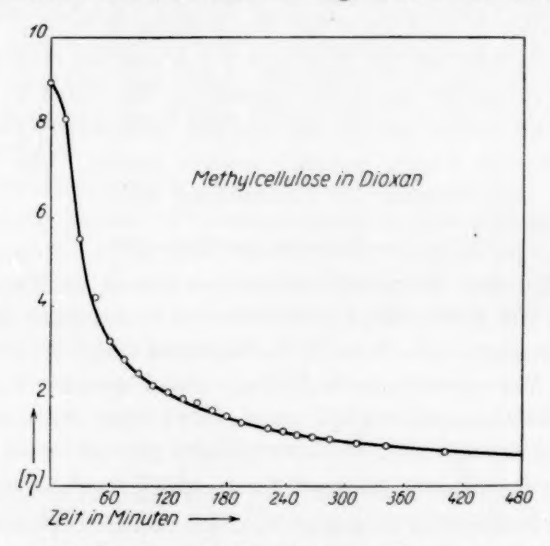



Abb. 1. Lichtabbau von Methylcellulose in Dioxan ($c = 0·6405\%$).

einem zunächst sehr steilen Abfall allmählich einem scheinbaren Endwert zustrebt, der größenordnungsmäßig der Viscosität der Grenzdextrine von K. Hess und Mitarbeitern[2]) entspricht; $[\eta] = 0·36$ bei extrem lange bestrahlten Produkten entsprechend $P = 28\ C_6$[3]).

Der Viscositätsabfall erwies sich als irreversibel. So konnte die Bestrahlung der Lösungen bei beliebigen Viscositätswerten unterbrochen und nach längerer Verweilzeit fortgesetzt werden, ohne das

[1]) W. H. Gibson, J. chem. Soc. London **117** (1920) 479. L. Clement, C. Reviere und A. Beck, Chim. et Ind. **27** (1932) 702. [2]) K. Dziengel, C. Trogus und K. Hess, Liebigs Ann. Chem. **491** (1931) 52. Vgl. W. Philippoff und K. Hess, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 248. [3]) Viscositätsbestimmung in Dioxan $Km = 13 \cdot 10^{-4}$.

dadurch im Viscositätsabfall eine Unstetigkeit aufgetreten wäre. Ebensowenig zeigte sich nach den in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnissen bei längerem Stehen der bestrahlten Lösungen oder nach Ausfällung der Bestrahlungsprodukte und Wiederlösen ein Einfluß auf die Viscosität in dem entsprechenden Bestrahlungstadium.

Tabelle 1. Viscosität [$\eta$] von bestrahlter Methylcellulose vor und nach der Fällung der bestrahlten Lösung.

| Methylcellulose [$\eta$] | Bestrahlte Lösung | | Nach 40 tägigem Stehen der Lösung (20°) |
|---|---|---|---|
| | Vor Ausfällung[1]) | Nach Ausfällung | |
| 7·91 | 1·95 | 2·01 | 1·99 |
| 9·07 | 1·67 | 1·59 | 1·57 |

Es sei bemerkt, daß eine Änderung des $OCH_3$-Gehaltes der Methylcellulose nach der Bestrahlung bis zu einem [$\eta$]-Wert von 0·8 nicht festzustellen ist.

Die Kinetik des Lichtabbaues. A. AF EKENSTAM[2]) hat festgestellt, daß der hydrolytische Abbau von Cellulose in Phosphorsäure befriedigend durch die Gleichung

$$K = 1/t \cdot \ln (1 - m/M)/(1 - m/M_t)$$

wiedergegeben werden kann, wobei $M$ das mittlere Molekulargewicht der Cellulose zu Beginn, $M_t$ das mittlere Molekulargewicht nach der Zeit $t$ und $m$ das Molekulargewicht am Ende des Abbaues darstellt. Das Molekulargewicht ist aus viscosimetrischen Bestimmungen ermittelt worden. Die Gleichung ist mit der ersten der von K. FREUDENBERG und W. KUHN[3]) entwickelten und benutzten kinetischen Gleichungen für die Hydrolyse der Cellulose in Schwefelsäure identisch.

Wir haben die angegebene Gleichung für die Untersuchung der Kinetik des Lichtabbaues herangezogen, wobei statt der von EKENSTAM verwendeten Molekulargewichte lediglich die entsprechenden Viscositätskonstanten [$\eta$] eingesetzt wurden. Dies empfiehlt sich

[1]) 15 Minuten nach Unterbrechung der Bestrahlung. [2]) Über die Celluloselösungen in Mineralsäuren, Lund 1936. [3]) K. FREUDENBERG, W. KUHN und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1510. F. KLAGES, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1935) 302. K. Freudenberg und W. KUHN, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 484. F. KLAGES, Z. physik. Chem. (A) **159** (1932) 357. W. KUHN, Z. physik. Chem. (A) **159** (1932) 368. K. FREUDENBERG und G. BLOMQVIST, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2070.

deshalb, weil die [$\eta$]-Werte unmittelbar beobachtete Größen darstellen, während das Molekulargewicht daraus erst über einen Proportionalitätsfaktor errechnet werden muß, dessen Zahlenwert mit gewissen Unsicherheiten belastet ist. Gemäß Tabelle 2 Präparat I, II und III errechnet sich für einen Viscositätsbereich von $[\eta] = 0·5$ bis $3·0$ eine befriedigende Konstanz für $K$. Oberhalb $[\eta] = 3$ steigt der Wert für $K$ an. Diese Beschränkung der Konstanz sowie das Anwachsen der Reaktionskonstanten entsprechen den von EKENSTAM an anderen Cellulosederivaten in den verschiedenen Viscositätsbereichen gemachten Erfahrungen. Bei Cellulosepräparat IV in Tabelle 2 errechnen sich im gesamten Meßbereich keine konstanten Werte für $K$, was möglicherweise durch eine verschiedenartige Verteilung der Lichtintensitäten im *Hg*-Spektrum der verschiedenen verwendeten Lampen bedingt ist[1]).

Tabelle 2. Viscositätsänderung von Methycellulose—Dioxan bei Bestrahlung im UV in Abhängigkeit von der Zeit.

| Methylcellulose Präparat I (UV-Lampe S 700) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t$ Minuten | [$\eta$] | $t$ Minuten | [$\eta$] | $t$ Minuten | [$\eta$] |
| | 9·00 | 15 | 1·930 | 18 | 1·152 |
| 15 | 5·82 | 15 | 1·799 | 18 | 1·093 |
| 15 | 4·21 | 15 | 1·660 | 18 | 1·043 |
| 15 | 3·22 | 15 | 1·540 | 30 | 0·953 |
| 15 | 2·840 | 15 | 1·440 | 30 | 0·890 |
| 15 | 2·520 | 17 | 1·352 | 60 | 0·775 |
| 17 | 2·250 | 18 | 1·274 | 630 | 0·357 |
| 12 | 2·100 | 18 | 1·220 | | |

$K \cdot 10^5$ abfallend von 11·2 bis 7·2 zwischen $[\eta] = 9·00$ und $[\eta] = 3·22$; $K \cdot 10^5 = 7·2 \pm 1·1$ zwischen $[\eta] = 2·840$ bis $[\eta] = 0·357$

| Methylcellulosepräparat II (UV-Lampe S 700) | | | |
|---|---|---|---|
| $t$ Minuten | [$\eta$] | $t$ Minuten | [$\eta$] |
| | 7·40 | 120 | 1·64 |
| 22 | 5·45 | 160 | 1·35 |
| 20 | 4·40 | 175 | 1·15 |
| 20 | 3·75 | 200 | 0·95 |
| 81 | 2·50 | 200 | 0·82 |
| 120 | 1·95 | | |

$K \cdot 10^5 = 5·5$ bis Konstanz bei $2·2 \pm 0·1$

[1]) Dieser Einfluß wird noch näher untersucht.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Cellulosepräparat III und IV.
Kleiner Gleichstrombrenner (Kipp-Brenner)

| $t$ Stunden | $[\eta]$ | $t$ Stunden | $[\eta]$ |
|---|---|---|---|
| | 3·75 | | 7·99 |
| 2·5 | 2·13 | 12 | 3·35 |
| 5·0 | 1·13 | 24 | 1·77 |
| 8·0 | 0·65 | 54 | 0·947 |
| 10·0 | 0·43 | 100 | 0·560 |
| | | 50 | 0·483 |
| $K \cdot 10^3 = 2{\cdot}1 \pm 0{\cdot}1$ Konstanz | | $K \cdot 10^4 = 3{\cdot}5 - 1{\cdot}5$ ohne Konstanz | |

Das Wirkungsspektrum. Tageslicht ist bei Abwesenheit von Luftsauerstoff[1]) auf Methylcellulose—Dioxan-Lösungen ohne Wirkung. Dies steht in Übereinstimmung mit zahlreichen Beobachtungen an anderen Celluloselösungen. Für die Wirkung des Quecksilberlichtes kann also nur der ultraviolette Bereich in Frage kommen. In Abb. 2 sind die zur Feststellung des wirksamen Frequenzbereiches verwendeten Filter auf der Abszisse nach steigender UV-Durchlässigkeit angeordnet, auf der Ordinate die nach gleichen Belichtungszeiten beobachteten Viscositäten. Bei den beiden untersuchten Lösungen (vgl. Kurve 1 und 2) setzt die Lichtwirkung bei Filter WG 4 ein und verstärkt sich bei den Filtern UG 1 und WG 2 bis WG 8

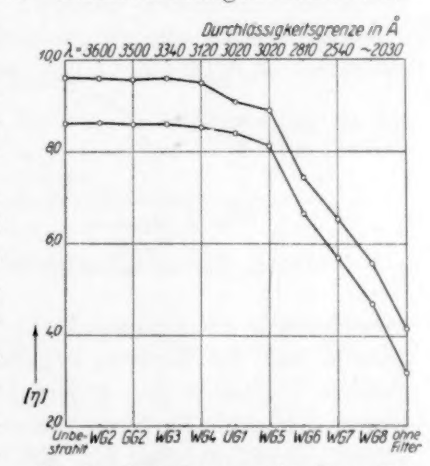



Abb. 2. Beeinflussung der Viscosität $[\eta]$ von Methylcellulose in Dioxan bei Bestrahlung mit gefiltertem *Hg*-Licht; Glasfilter WG 2, GG 2 usw. von Schott und Gen., Jena.

[1]) Luft enthaltende Lösungen (0·566% nach 4 Wochen 20°) zeigen einen Abfall der Viscosität z. B. $[\eta] = 8{\cdot}72$ auf $[\eta] = 8{\cdot}55$, der wie der ebenso verlaufene Dunkelversuch zeigt, nicht durch die Belichtung, sondern durch den Luftsauerstoff verursacht ist. Die Abnahme der Viscosität von Celluloselösungen bei längerem Stehenlassen (vgl. dazu S. Rogowin und S. Glasman, Chem. J. Ser. A. J. allgem. Chem. (russ.) 8 (1938) 498) kann nicht ohne weiteres als Dispergierungseffekt ohne chemische Änderung gedeutet werden.

entsprechend ihrer größeren UV-Durchlässigkeit. Mit Hilfe der für die Filter angegebenen Durchlässigkeiten für die Frequenzen der *Hg*-Linien und den bekannten Intensitäten dieser Linien wurde daraufhin das Wirkungsspektrum bis zur kurzwelligen Grenze des UV (~2200 Å) in folgender Weise festzulegen versucht.

Da die Filter WG 2 und WG 3 mit einer UV-Durchlässigkeit bis 3600 bzw. 3300 Å keinerlei wirksames Licht durchlassen, kann die bei dem Filter WG 4 mit einer UV-Durchlässigkeit bis 3100 Å beginnende Viscositätserniedrigung der Lösungen ausschließlich den *Hg*-Linien bei 3130 Å als den intensivsten Linien dieses Bereiches zugeordnet werden (Abb. 2)[1]. Unter Zugrundelegen der für die Linien bei 3130 Å experimentell gefundenen Viscositätserniedrigung von $\Delta[\eta] = 0{\cdot}17$ wurden

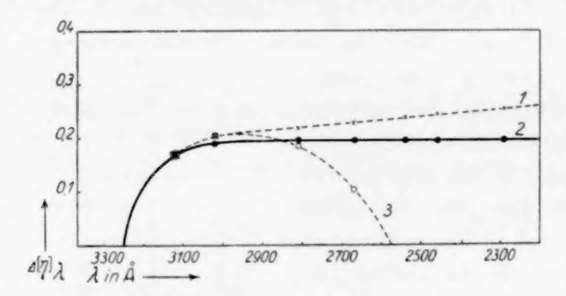



Abb. 3. Viscositätserniedrigung ($\Delta[\eta]_\lambda$) in Abhängigkeit von $\lambda$.

hypothetische Frequenzempfindlichkeitskurven für die drei Fälle aufgestellt, daß die Wirkung bei den *Hg*-Linien unterhalb 3130 Å bei gleicher Intensität mit abnehmender Wellenlänge ansteigt (Fall I, Kurve 1 in Abb. 3), ferner konstant bleibt (Fall II, Kurve 2) und schließlich abfällt (Fall III, Kurve 3). Die hypothetischen Kurven wurden mit den Werten verglichen, die sich aus den experimentell ermittelten Werten für $\Delta[\eta]$ bei den verschiedenen *Hg*-Linien unter Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse ergeben.

Von den *Hg*-Linien wurden die Liniengruppen um $\lambda = 3130$, 3000, 2810, 2650, 2540, 2460 und 2290 Å als die intensivsten des fraglichen Frequenzbereiches gewählt. Zur Umrechnung der $\Delta[\eta]$-Werte auf gleiche Intensitäten (vgl. $J$ in Tabelle 3) wurden die An-

[1]) Die in Abb. 2 an der oberen Abszissenlinie angegebenen Zahlen bedeuten die unterste noch durchgelassene Wellenlänge des jeweiligen Filters; kürzere Wellen werden also durch das zugehörige Filter völlig absorbiert.

gaben von F. WEIGERT[1]) zugrunde gelegt. Infolge der Abhängigkeit der Intensität der *Hg*-Linien von der Belastung der Lampe stellt diese Umrechnung nur eine erste Näherung dar.

Die sich im Falle I, II und III für die verwendeten Filter unter Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse errechneten Werte für die Viscositätserniedrigungen $\Delta[\eta]_{ber.}$ sind in Tabelle 3 zusammengestellt und in Tabelle 4 diese Werte mit den beobachteten verglichen, wobei für das Filter WG 8 und für ungefiltertes Licht die experimentellen Werte $\Delta[\eta]$ auf einen linearen Abfall der Viscosität bezogen sind. Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, stimmt die experimentell ermittelte Gesamterniedrigung der Viscosität $\Delta[\eta]_{ber.}$ für die Filter UG 1, WG 4—WG 8 sowie für ungefiltertes Licht nur mit den Werten im Falle II befriedigend überein, d. h. für die Annahme, daß die Wirkung bei den *Hg*-Linien unterhalb 3130 Å bei annähernd gleicher Intensität konstant bleibt. Zwischen 3340 Å, einer intensiven *Hg*-Linie, die keinerlei Wirksamkeit am System Methylcellulose—Dioxan aufweist (vgl. Abb. 2, Filter WG 3) und 3130 Å, der ersten

Tabelle 3. Berechnung der Anteile der Quecksilberlinien (*Hg*) an der Viscositätserniedrigung $\Delta[\eta]_\lambda$ bei der Bestrahlung im System Methylcellulose—Dioxan.

| *Hg* | $\Delta[\eta]_\lambda$ Kurve I | $\Delta[\eta]_\lambda$ Kurve II | $\Delta[\eta]_\lambda$ Kurve III | *J* |
|---|---|---|---|---|
| 3130 | 0·170 | 0·170 | 0·170 | 1 |
| 3000 | 0·205 | 0·190 | 0·205 | 0·85 |
| 2810 | 0·220 | 0·195 | 0·185 | 0·50 |
| 2650 | 0·230 | 0·195 | 0·105 | 0·35 |
| 2540 | 0·240 | 0·195 | — | 0·89 |
| 2460 | 0·245 | 0·195 | — | 0·46 |
| 2290 | 0·255 | 0·195 | — | 0·62 |
| [2030] | 0·265 | 0·195 | — | 0·16 |

| | $\Delta[\eta]_{\lambda J}$ Kurve I | $\Delta[\eta]_{\lambda J}$ Kurve II | $\Delta[\eta]_{\lambda J}$ Kurve III |
|---|---|---|---|
| 3130 | 0·170 | 0·170 | 0·170 |
| 3000 | 0·174 | 0·162 | 0·174 |
| 2810 | 0·110 | 0·095 | 0·093 |
| 2650 | 0·081 | 0·067 | 0·037 |
| 2540 | 0·214 | 0·169 | — |
| 2460 | 0·113 | 0·088 | — |
| 2290 | 0·158 | 0·118 | — |
| [2030] | 0·042 | 0·032 | — |

[1]) F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie. Leipzig 1927, S. 550. Vgl. auch S. OGURI, J. Soc. chem. Ind. Japan **38** (1935) 392; **39** (1936) 35.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

| | WG 4 | WG 1 | WG 5 | WG 6 | WG 7 | WG 8 | Ohne Filter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. $\Delta[\eta]_{ber.}$ | (0·170) | 0·340<br>0·062<br>**0·402** | 0·715<br>0·084<br>**0·799** | 1·19<br>0·855<br>0·055<br>**2·100** | 1·400<br>1·25<br>0·36<br>0·081<br>0·126<br>**3·221** | 1·50<br>1·53<br>0·98<br>0·64<br>1·52<br>0·68<br>0·79<br>**7·64** | 1·70<br>1·74<br>1·10<br>0·81<br>2·14<br>1·13<br>1·58<br>**10·20** |
| II. $\Delta[\eta]_{ber.}$ | (0·170) | 0·340<br>0·058<br>**0·398** | 0·715<br>0·078<br>**0·793** | 1·19<br>0·795<br>0·050<br>**2·035** | 1·40<br>1·17<br>0·312<br>0·067<br>0·100<br>**3·049** | 1·50<br>1·43<br>0·836<br>0·529<br>1·200<br>0·528<br>0·590<br>**6·613** | 1·70<br>1·62<br>0·95<br>0·67<br>1·69<br>0·88<br>1·18<br>**8·69** |
| III. $\Delta[\eta]_{ber.}$ | (0·170) | 0·340<br>0·062<br>**0·402** | 0·715<br>0·084<br>**0·799** | 1·19<br>0·855<br>0·049<br>**2·094** | 1·40<br>1·25<br>0·308<br>0·027<br>**2·985** | 1·50<br>1·53<br>0·818<br>0·292<br>**4·140** | 1·70<br>1·74<br>0·93<br>0·37<br>**4·74** |

Tabelle 4. Vergleich der beobachteten und berechneten Beträge für die Viscositätserniedrigung.

| | WG 4 | WG 1 | WG 5 | WG 6 | WG 7 | WG 8 | Ohne Filter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Versuch I $\Delta[\eta]$ | 0·15 | 0·30 | 0·62 | 2·09 | 3·06 | 4·08 | 5·49 |
| Versuch II $\Delta[\eta]$ | 0·19 | 0·57 | 0·89 | 2·30 | 3·26 | 4·20 | 5·51 |
| $\Delta[\eta]_{M\ gef.}$ | 0·17 | 0·43 | 0·76 | 2·19 | 3·16 | **5·8** | **9·0** |
| $\Delta[\eta]_{ber.}$ I | (0·17) | 0·40 | 0·80 | 2·10 | 3·22 | 7·64 | 10·20 |
| $\Delta[\eta]_{ber.}$ II | (0·17) | 0·40 | 0·79 | 2·04 | 3·05 | **6·6** | **8·9** |
| $\Delta[\eta]_{ber.}$ III | (0·17) | 0·40 | 0·80 | 2·09 | 2·99 | 4·1 | 4·7 |

wirksamen Linie, setzt die Lichtwirkung offenbar mit starkem Anstieg ein. Eine genauere Lage dieses Anstieges ist wegen des Fehlens weiterer intensiver *Hg*-Linien in diesem Bereich nicht anzugeben. Gemäß Kurve 2 in Abb. 3 fehlt offenbar eine Struktur im Wirkungsspektrum völlig.

### e) Präparatives.

Bestrahlung von Dioxan. Dioxan zeigt nach 100stündiger Bestrahlung bei Ausschluß von Luftsauerstoff mit dem Lichte einer Hanauer Lampe keine Änderung der Viscosität, dagegen aber eine geringe Erniedrigung des Schmelzpunktes (von 11·8° auf 11·4°). Zur

Untersuchung des Bestrahlungsproduktes wurde Dioxan im Wasserstrahlvakuum abgedunstet und der Rückstand im Sublimationsgefäß von Hess und Neumann fraktioniert sublimiert. Dabei geht das Reaktionsprodukt bei etwa 45° an die Kühlschleife in Form eines gut kristallisierten Präparates über, dessen Konstitution nicht näher festgelegt wurde (Mol.-Gew. 130, Kampfer)[1]). Der Umfang der photochemischen Änderung des Dioxans beträgt unter diesen Bedingungen etwa 1%.

Bestrahlung von Methylcellobiose. Die Bestrahlung erfolgte in 5%iger Lösung, während 32 Stunden ebenfalls unter Luftausschluß in demselben Gefäß und unter sonst gleichen Bedingungen wie bei Methylcellulose. Dabei setzte im Gegensatz zu Methylcellulose starke Gasentwicklung ein. Die in üblicher Weise durchgeführte Gasanalyse ergab Gegenwart von Methan und Kohlenoxyd. 18% der bestrahlten Methylcellulose werden dabei teilweise entmethyliert. Das Endmethylierungsprodukt läßt sich mit $Na-NH_3$ und $JCH_3$ nur im beschränktem Umfang wieder rückmethylieren, so daß angenommen werden muß, daß die Abspaltung der Methylgruppen noch von einer weitergehenden Änderung an den Sauerstoffgruppen begleitet ist. Eine Spaltung der Disaccharidbrücke ist indessen dabei nicht eingetreten, wie durch Mol.-Gew.-Bestimmungen und Spaltung des Bestrahlungsproduktes durch $CH_3OH-HCl$ zu Methylglukosiden einfacher Zucker erwiesen wird. Glukosederivate konnten neben diesem Bestrahlungsprodukt nicht nachgewiesen werden. Die Ausbeutebilanz ergibt einen Substanzverlust von 4·7%, so daß angenommen werden muß, daß bei der Belichtung ein Teil des Cellobiosemethylates weitgehend zerstört wird (flüchtige Reaktionsprodukte). Daß bei dieser Zerstörungsreaktion als kurzlebiges Zwischenprodukt Glukosederivate auftreten, läßt sich selbstverständlich nicht ausschließen.

Die Reaktionslösung von 10 g Cellobiosemethylat wurde zur Isolierung der Bestrahlungsprodukte im Vakuum eingedunstet und der kristallisierte Rückstand im Sublimationsgefäß nach Hess und Neumann[2]) fraktioniert. Bei $5 \cdot 10^{-3}$ mm sublimierte bis 40° Bad-

[1]) N. A. Milas [J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 221] fand bei der Photooxydation von Dioxan neben starker Peroxydbildung Glykolsäurealdehyd. Über den thermischen Zerfall des Dioxans vgl. P. H. Gross und H. Suess, M. Chem. 68 (1936) 207; L. Kuchler und J. D. Lambert, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 285.

[2]) Hess und Neumann, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 723, Abb. 2, Auffangegefäß fortgelassen.

temperatur das Bestrahlungsprodukt des Dioxans ab. Bei $5 \cdot 10^{-4}$ und 95° ergaben sich 6·9 g unveränderte reine Methylcellobiose (52·0 % $OCH_3$). Im Kolben verblieb 1·8 g des Endmethylierungsproduktes der Methylcellobiose (brauner, nicht kristallisierter Rückstand, 32·7 % $OCH_3$), dessen Mol.-Gew. in Kampfer zu 360 bestimmt wurde (vergleichsweise berechnet sich für Tetramethylcellobiose [30·2 % $OCH_3$] ein Mol.-Gew. von 398). Das Präparat reduziert FEHLINGsche Lösung stark, erweist sich aber gegenüber Brom als indifferent[1]). Die Gegenwart einfacher Zucker konnte nicht festgestellt werden.

Durch Methylierung des Destillationsrückstandes mit $Na-NH_3$ und $JCH_3$ erhöhte sich der Methoxylgehalt auf 38·0 % und blieb bei einer wiederholten Methylierung praktisch konstant (38·3 % $OCH_3$; Ausbeute 1·0 g). Nach der Methylierung reduziert das Präparat FEHLINGsche Lösung nicht mehr, woraus zu folgern ist, daß durch die Methylierung eine aldehydische Gruppe glukosidifiziert worden ist.

Nach der Methylierung sublimierte das Reaktionsprodukt teilweise: 0·24 g ($4 \cdot 10^{-3}$ mm, 95°) Sublimat (Rückstand 0·65 g), wobei keine Verschiebung im $OCH_3$-Gehalt auftrat. Die Anteile wurden mit 1 %igem $CH_3OH-HCl$ gespalten und führten nun zu destillierbaren, Fehling nicht reduzierten Präparaten, die offenbar die Methylglukoside einfacher Spaltzucker enthielten. Aus dem Sublimat wurde ein Präparat erhalten, daß bei 75° und $3 \cdot 10^{-3}$ mit einem $OCH_3$-Gehalt von 39·6 % ($[\alpha]_D^{20} = +33°$ in Methanol) überging. Mol.-Gew. in Kampfer 295. Aus dem nicht sublimierbaren Rückstand ergaben sich 0·18 g Destillationsprodukt mit 52·5 % $OCH_3 \cdot [\alpha]_D^{20} = +48·6$ (Methanol) und Mol.-Gew. 225 in Kampfer[2]).

Die Endgruppenbestimmung an bestrahlter Methylcellulose. Zur Darstellung genügender Substanzmengen für die Endgruppenbestimmung wurden 40 g des in Dioxan löslichen Methylcellulosepräparates (41·3 % $OCH_3$, $[\eta] = 12·50$) in Anteilen von 1 g in 0·5 %iger Dioxanlösung in dem oben beschriebenen Bestrahlungsgefäß unter Ausschluß von Luftsauerstoff jeweils 6 Stunden bestrahlt. Die Lösungen wurden unmittelbar nach der Bestrahlung im Wasserstrahlvakuum auf etwa $^1/_3$ eingedampft und mit überschüssigem Petroläther gefällt. Das Reaktionsprodukt zeigte eine Viscosität von durchschnittlich $[\eta] = 3·07$ und wurde zur Methylierung etwa entstandener Endgruppen noch einmal unter denselben Bedingungen wie die Aus-

[1]) Bromentfärbung tritt erst nach einiger Zeit auf. [2]) Weitere Untersuchungen über die Bestrahlung von Oligosacchariden sind in Gang.

gangscellulose mit Dimethylsulfat-Natronlauge behandelt (Ausbeute 96% d. Th., 44·2% $OCH_3$, $[\eta] = 3{\cdot}12$).

Die Endgruppenbestimmung wurde nach der Vorschrift von Hess und Neumann[1]) durchgeführt (Einzelheiten vgl. Tabelle 5) und ergab bei Berücksichtigung der unvermeidlichen Fehler[2]) einen Endgruppengehalt von 0·0558%, entsprechend einem Polymerisationsgrad $P_{EG} = 3250$ gegenüber einem Endgruppengehalt von 0·0308 ($P_{EG} = 1890$) vor der Bestrahlung (vgl. ferner Tabelle 6).

Tabelle 5. Endgruppenbestimmung an bestrahlter Methylcellulose.

| Cellulose | Vorbehandlung | Verwendete Methylcellulose in | | | Spaltzucker nach Hydrolyse g | Methylglukoside nach Abtrennung mindermethylierter Anteile g |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | g | % $OCH_3$ | berech. g Trimethylat | | |
| Baumwollkardenband (techn.) | Methylierung unter Luftausschluß; Bestrahlung; Nachmethylierung | 36·0 | 44·2 | 36·2 | 31·6 | 15·9 |

| Endgruppenpräparat vor Destillation über *Na* mg | Zahl der Destillationen über *Na*[3]) | Endgruppenpräparat konstant über *Na* | | Endgruppenpräparat hydrolysiert % $OCH_3$ | Endgruppengehalt unter Berücksichtigung von 35% Verlust mg |
|---|---|---|---|---|---|
| | | mg | % $OCH_3$ | | |
| 220·2 | 4 | 8·5 | 54·8 | 43·8 | 16·5 |

Tabelle 6. Endgruppenbestimmung und Viscosität an bestrahlter und unbestrahlter Methylcellulose.

| Methylcellulose | Endgruppengehalt in % | $P_{EG}$ | $[\eta]$ | $P_{[\eta]}$ |
|---|---|---|---|---|
| Unbestrahlt[4]) | 0·0308 | 3250 | 12·50 | 762 |
| Bestrahlt | 0·0558 | 1790 | 3·12 | 190 |

[1]) Hess und Neumann, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 721. [2]) K. Hess, D. Grigorescu, E. Steurer und H. Frahm, Ber. dtsch. chem. Ges. **73** (1940) 505. [3]) Konstanter Verlust bei der Destillation 2·0 mg. [4]) Entspricht Versuch Nr. 1 in Tabelle 5 der Abhandlung K. Hess und E. Steurer, Ber. dtsch. chem. Ges. **73** (1940) 669.

Die oben nach der Fällung mit überschüssigem Petroläther erhaltene Mutterlauge wurde zur Prüfung auf leichtlösliche Reaktionsprodukte im Vakuum sehr stark konzentriert und nach Abfiltrieren einer geringfügigen Nachfällung bestrahlter Methylcellulose zur Trockene eingedunstet. Eine sorgfältige Fraktionierung ergab, daß dieser Rückstand ausschließlich aus dem obenerwähnten Bestrahlungsprodukt des Dioxans bestand, zuckerartige Stoffe konnten darin nicht nachgewiesen werden.

### 3. Weitere Charakterisierung der Bestrahlungsprodukte.

Für die nähere Untersuchung des Lichtabbaues sind neben der Viscosität $[\eta]$ noch Drehwert, Röntgenbild, UV-Absorption, osmotischer Druck und die vollständige Fließkurve der Bestrahlungsprodukte bestimmt worden.

Drehwert. Die Bestimmungen wurden unmittelbar an den bestrahlten Lösungen durchgeführt und ergaben gemäß Tabelle 7, daß sich der Drehwert der Methylcellulose nur zu Beginn der Bestrahlung ein wenig ändert. Bei einem Abfall der Viscosität auf $^2/_3$ des Wertes bei der Bestrahlung verschiebt sich der Drehwert um etwa 10% nach der positiven Seite und ändert sich bei weiterer Belichtung nicht mehr merklich, während die Viscosität noch um fast eine Größenordnung absinkt. Die Drehwertsänderung entspricht etwa der von Hess und Mitarbeitern[1]) beim Übergang von Faserderivaten zu kristallisierten Cellulosederivaten (kristallisierte Cellulosedextrine) festgestellten Drehwertsänderung. Der Drehwert kristalliner Methylcellulose[2]) in Dioxan beträgt $[\alpha]_d^{20} = -11{\cdot}8^\circ$ ($c = 0{\cdot}677$ %).

Tabelle 7. Drehwertsänderung bei der Bestrahlung von Methylcellulose-Dioxanlösungen im Vergleich mit der Viscositätsabnahme. $c = 0{\cdot}677$%, $d = 2$ dcm, Meßgenauigkeit $\alpha = \pm 0{\cdot}01^\circ$.

| $-\alpha$ | $-[\alpha]_D^{20}$ | $[\eta]$ | $P_{[\eta]}$ |
|---|---|---|---|
| 0·22 | 16·2 | 7·71 | 573 |
| 0·20 | 14·8 | 4·38 | 325 |
| 0·18 | 13·3 | 3·14 | 233 |
| 0·17 | 12·5 | 2·04 | 152 |
| 0·17 | 12·5 | 1·66 | 123 |
| 0·17 | 12·5 | 0·65 | 48 |

[1]) K. Dziengel, C. Trogus und K. Hess, Liebigs Ann. Chem. **491** (1931) 67.
[2]) K. Hess und H. Pichlmayr, Liebigs Ann. Chem. **450** (1926) 29.

Röntgendiagramm. Auch das Ergebnis der Röntgenuntersuchung der Bestrahlungsprodukte ist recht ähnlich wie im Falle der kristallisierten Dextrine. Die Interferenzen der Bestrahlungsprodukte stimmen in jeder Weise unabhängig vom Abbaugrad ($[\eta]$) mit denen der nicht abgebauten Methylcellulose überein. Dies gilt im Besonderen auch für die Bestrahlungsprodukte im unteren Teil der asymptotisch verlaufenden kinetischen Kurve.

In Tabelle 8 sind einige nach verschiedenen Abbaumethoden erhaltenen Methylcellulosen mit verschiedener Viscosität zusammengestellt, die unabhängig von der Viscosität nach der Fällung aus Chloroform mit Petroläther das früher beschriebene[1]) Röntgendiagramm der Methylcellulose zeigen. Das Bestrahlungsprodukt verhält sich danach völlig gleichartig, wie die Abbauprodukte anderer Reaktionsarten.

Tabelle 8. Viscosität von aus Chloroform mit Petroläther gefällten Methylcellulosen verschiedener Vorbehandlung.

| Vorbehandlung | $[\eta]$ in Chloroform |
|---|---|
| Methylierung bei Luftausschluß | 9·28 |
| Methylierung bei Luftgegenwart | 2·03 |
| Abbau von Methylcellulose durch Mahlung | 0·86 |
| Abbau von Methylcellulose durch Licht | 0·62 |
| Abbau der Cellulose durch *HCl* und Methylierung | 0·56 |

UV-Absorption. Es sind bereits von verschiedenen Seiten Absorptionsspektren von Cellulosederivaten im UV aufgenommen worden. Aber die zuerst von B. Rassow und W. Ähnelt[2]) an Nitrocellulose in Alkohol-Äther und an Acetylcellulose in Chloroform-Alkohol durchgeführten Versuche befriedigen nicht, da diese nur mit der qualitativen Methode von Baly und Hartley und auch nur bei sehr hohen Konzentrationen durchgeführt worden sind, bei denen die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes fraglich erscheint.

Auch die neueren Messungen von K. Masaki[3]) an Nitrocellulose und von O. W. Orlowa[4]) sowie von W. P. Davy und D. C. Duncan[5]) können im vorliegenden Zusammenhang nicht zum Vergleich heran-

[1]) K. Hess, C. Trogus u. G. Abel, Cellulosechem. **16** (1935) 79. [2]) B. Rassow und W. Ähnelt, Cellulosechem. **10** (1929) 169. [3]) K. Masaki, Bull. chem Soc. Japan **12** (1937) 1. [4]) O. W. Orlowa, J. techn. Phys. (russ.) **4** 1170 C. **1936** II 894. [5]) W. P. Davy und D. C. Duncan, Physic. Rev. (2) **35** (1930) 1423.

gezogen werden, da sie sich auf den festen Zustand beziehen (Filme), bei dem abgesehen von der erhöhten Wechselwirkung der Moleküle, das wahre Absorptionsbild der Cellulose infolge der Eigenabsorption der starken Dipole ($NO_2$, $CH_3CO$) unübersehbare Beeinflussungen erleiden kann. Die von F. BANDOW[1]) ermittelten Absorptionen von Holzpolyosen in konz. Schwefelsäure sind stark verändert, wie aus dem Vergleich mit der Absorption von einfachen Zuckern in Schwefelsäure gefolgert werden muß.

Die Absorption des Systems Methylcellulose—Dioxan kann demgegenüber unbedenklich dem Cellulosemolekül selbst zugeordnet werden.

Die Messung der Lichtabsorption im UV erfolgte nach der Methode der rotierenden Sektoren[2]) mittels eines Quarzspektrographen von Zeiß mit einer Dispersion von 20 Å/mm, wobei als Lichtquelle eine Nickelfunkenstrecke benutzt wurde, deren Spektrum bis 2100 Å reicht. Die angegebenen Absorptionskurven (Abb. 4) stellen die Wellenlängenabhängigkeit des log $k$ dar, der gemäß

$$\log k = \log (1/cd \cdot lg\, I_0/lg\, I_d)$$

berechnet wurde.

Die gemessenen Konzentrationen der Methylcelluloselösungen lagen zwischen 0·5 und 1·5%, bei Hendekamethylcellotriose, Oktamethylcellobiose und Pentamethylglukose zwischen 0·1 und 8%. Die Zahl der für eine Kurve bestimmten Einzelwerte betrug im Durchschnitt 35.

Als Lösungsmittel für Methylcellulose wurde Dioxan verwendet, für die Zucker neben Dioxan zur Erweiterung des Meßbereiches in Richtung der kurzen Wellen auch Methanol. Die Unterschiede in der Lage der Absorptionskurven bei diesen beiden Lösungsmitteln liegen innerhalb der Meßfehler. Zur Berechnung der Absorptionshöhe wurde auf Grundmolekulargewicht bezogen, also z. B. bei Cellulose auf das unter Berücksichtigung des Methylierungsgrades berechnete Molgewicht einer $C_6$-Gruppe.

Sämtliche vermessenen Lösungen waren im sichtbaren Spektralbereich optisch leer. Im ultravioletten Bereich zeigten einige Methylcelluloselösungen, insbesondere die der hochviscosen Ausgangscellulose, eine im Dunkeln mit dem Auge schwach erkennbare, hell-

[1]) F. BANDOW, Papierfabrikant **1938**, 471. Biochem. Z. **294** (1937) 124.

[2]) G. SCHEIBE, Handb. u. Jahrb. d. chem. Physik, Bd. 9, IV. Leipzig 1935.

bläuliche Lichtstreuung, die als Tyndall-Streuung angesprochen werden kann, die aber wahrscheinlich als eine bei Cellulosederivaten bereits bekannte Fluorescenz zu deuten ist, die auch in Lösungen auftritt[1]). Aus Abb. 4 geht hervor, daß sowohl belichtete wie unbelichtete Methylcellulose in dem Spektralbereich bis etwa 2100 Å einen wenig gegliederten Anstieg von etwa 3400 Å nach kurzwelligem Bereich hin zeigt, ohne daß entschieden werden kann, ob dieser Anstieg über ein Maximum erfolgt oder lediglich den Beginn einer kontinuierlichen Absorption darstellt. Die Absorption ist in allen Fällen gut reproduzierbar.

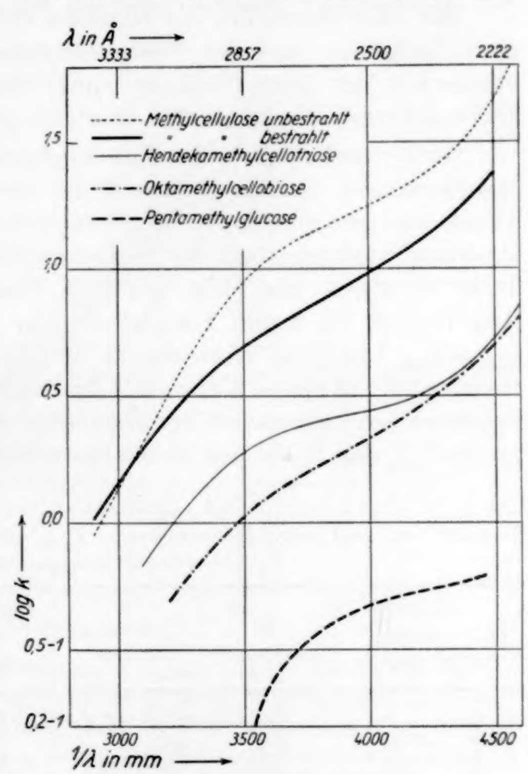



Abb. 4. UV-Absorption von Methylcellulose vor und nach der Bestrahlung im Vergleich mit Oktamethylcellobiose, Hendekamethylcellotriose und Pentamethylglukose.

Der erfaßte Bereich der UV-Absorption der Methylcellulose reicht aus, um einen Vergleich mit dem Wirkungsspektrum (Abb. 3) durchzuführen. Aus dem Vergleich geht hervor, daß eine weitgehende Übereinstimmung hinsichtlich Lage und Wirksamkeit des in Frage stehenden ultravioletten Linienbereiches besteht. Die Absorption wächst stark in dem Gebiet der Wellenlängen zwischen 3400 und 2800 Å, während das Wirkungsspektrum einen Anstieg zwischen 3300 und 3000 Å zeigt. Die Absorption weist ein schwach ausgeprägtes Band mit schwächerem Anstieg zwischen 2800 und 2300 Å auf ent-

[1]) H. Pringsheim und O. Gerngross, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 2009. James McNally und Waldemar Vanselow, J. Amer. chem. Soc. **52** (1030) 3852.

sprechend einer Konstanz der Abbauwirkung zwischen 3000 und 2200 Å, wobei eine genauere Übereinstimmung infolge der Ungenauigkeit in der Festlegbarkeit des Wirkungsspektrums nicht zu erwarten ist.

Die Lichtabsorption der Hendeka-Methylcellotriose, der Oktamethylcellobiose und der Pentamethylglukose ergibt (Abb. 4) bei einem mit der Methylcellulose annähernd ähnlichen Verlauf der Wellenlängenabhängigkeit eine erheblich geringere Absorptionshöhe.

Osmotischer Druck. Zur Ergänzung der viscosimetrischen Bestimmungen sind in Tabelle 9 die Werte für den osmotischen Druck von Methylcellulose in Dioxanlösung vor und nach der Bestrahlung wiedergegeben, die im Osmometer von R. O. Herzog und H. M. Spurlin[1]) bzw. dem von G. V. Schulz[2]) bestimmt wurden. Aus Versuch Nr. 2 und 3 ergibt sich für $K_m$ nach H. Staudinger ($\eta_{sp.} = P_{osm.} \cdot cK_m$) ein Wert von $13 \cdot 10^{-4}$ [3]), mit dem der Polymerisationsgrad $P_{[\eta]}$ in Spalte 6 errechnet worden ist. Die Übereinstimmung des durch den osmotischen Druck direkt bestimmten Polymerisationsgrades $P_{osm.}$ mit $P_{[\eta]}$ ist nur für die bestrahlten Produkte befriedigend.

Tabelle 9. Viscosität $[\eta]$ und osmotischer Druck $p$ bei Methylcellulose—Dioxan vor und nach Bestrahlung. $P_{osm.}$ = Polymerisationsgrad aus $p$ und $P_{[\eta]}$ = Polymerisationsgrad aus $[\eta]$.

| Nr. | Konzentration in Gew.-% | $p$ mm Dioxan | $P_{osm.}$ in mm | Durchlaufzeit in Sekunden | $[\eta]$ | $P_{[\eta]}$ [1]) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Methylcellulose Ausgangspräparat: | | | | | |
| | 0·541 | 18·5 | 342 | | | |
| | 0·270 | 6·5 | 485 1800 | 510 | 9·56 | 712 |
| | 0·154 | 2·0 | 872 extrapol. | | | |
| 2 | Methylcellulose bestrahlt: | | | | | |
| | 1·066 | 90·0 | 146 | | | |
| | 0·711 | 62·0 | 140 137 | 249·8 | 1·74 | 129 |
| | 0·533 | 46·5 | 139 | | | |
| | 0·382 | 38·0 | 121 | | | |
| 3 | Methylcellulose bestrahlt (Verfolgung der Bestrahlung bei stark abgebautem Präparat): | | | | | |
| | 0·469 | 77 | 70 | 215·9 | 1·09 | 81 |
| | 0·469 | 90 | 61 | 202·5 | 0·955 | 71 |
| | 0·469 | 90 | 61 | 196·4 | 0·887 | 66 |

[1]) R. O. Herzog und H. M. Spurlin, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband, S. 239 (1931). [2]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317. [3]) Gegenüber $11 \cdot 10^{-4}$ in Chloroformlösung.

Fließkurve. Nach den Untersuchungen von W. PHILIPPOFF und K. HESS[1]) ist die Fließkurve zur Charakterisierung von Cellulose und ihren Abbauprodukten besonders geeignet, in dem sich mit zunehmendem Abbaugrad neben der allgemeinen Erniedrigung der Viscosität das Einsetzen der Strukturviscosität (Abweichung der

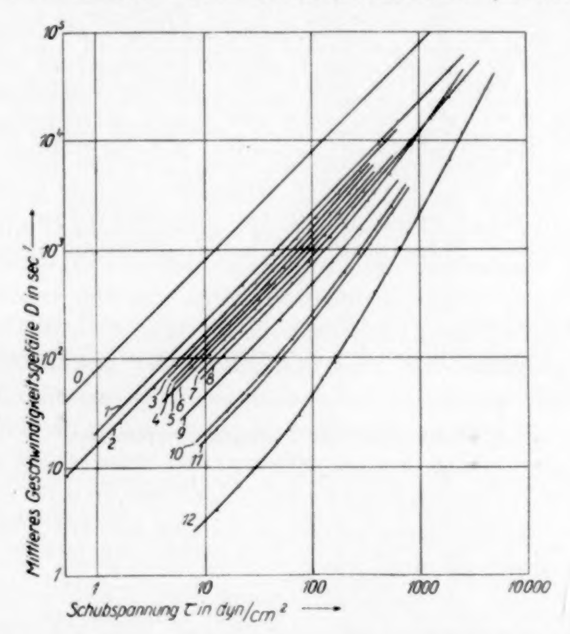



Abb. 5. Fließkurven von Methylcellulose vor und nach UV-Bestrahlung im Vergleich mit Methylcellulose anderer Abbauarten. Kurve 12 Methylcellulose aus nat. Cellulose (Methylierung bei Luftausschluß) vor Bestrahlung. Kurven 1, 2, 8, 11 Methylcellulose nach verschieden langer Bestrahlung (Luftausschluß). Kurve 3 wie vorangehend bei Luftgegenwart. Kurve 4 Methylcellulose, erhalten durch Methylierung mit Dimethylsulfat-Natronlauge bei Luftgegenwart. Kurve 5 Methylcellulose in Schwingmühle gemahlen (100 Stunden). Kurven 6, 7, 10 Methylcellulose erhitzt in Dioxan bei Luftgegenwart (verschiedene Erhitzungsdauer). Kurve 9 Methylcellulose aus hydrolytisch abgebauter Cellulose (*HCl*). Kurve 0 reines Dioxan.

Fließkurve von der 45°-Richtung) in Richtung höherer Schubspannungen bzw. höherer Fließgeschwindigkeiten verschiebt. In Abb. 5 sind die Fließkurven der Dioxanlösungen von Methylcellulose vor und nach der Bestrahlung (Kurven 12 und 1, 2, 8, 11) im Vergleich mit den Fließkurven von methylierten Abbauprodukten der Cellulose

[1]) W. PHILIPPOFF und K. HESS, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 246.

zusammengestellt, die auf sehr verschiedenen Wegen erhalten worden sind (Hydrolyse von Cellulose durch Salzsäure und Methylierung des Abbauproduktes, thermischer Abbau von Methylcellulose in Dioxan bei Luftgegenwart[1]), Zerkleinerung von Methylcellulose in der Schwingmühle)[2]). Aus dem Vergleich geht hervor, daß der erwähnte typische Einfluß eines Abbaues auf die Fließkurve von Celluloselösungen auch bei dem Lichtabbau beobachtet wird, und daß im besonderen der Fließkurvenverlauf der Bestrahlungsprodukte der Methylcellulose völlig analog dem der durch andersartigen Abbau gewonnenen Methylcellulosen verläuft. Mit fortschreitender Bestrahlungsdauer tritt Strukturviscosität bei um so höheren Schubspannungen auf, je weiter der Abbau fortgeschritten ist, bei den stark abgebauten Präparaten erst bei Schubspannungen oberhalb 1000 dyn/cm$^2$.

Der Lichtabbau führt also in bezug auf das Fließverhalten zu Produkten, die mit denen der anderen Abbauarten weitgehend vergleichbar sind.

### 4. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Unsere heutige Einsicht in den Mechanismus photochemischer Reaktionen an organischen Stoffen bietet selbst bei genauer Kenntnis der chemischen Konstitution keine Möglichkeit, irgendwelche sicheren Voraussagen über die Wirkung des UV im besonderen über den Ort der Aktivierung und Spaltung bei Kohlenhydraten bzw. Polysacchariden zu machen. Zwar läßt die große Zahl der bisher untersuchten photochemischen Umlagerungs- und Zersetzungsreaktionen an niedermolekularen Stoffen bestimmte Gesetzmäßigkeiten erkennen, indem Verbindungen oder Atomgruppen mit freien Elektronenpaaren z. B. am Sauerstoff mit Doppel- und Dreifachbindungen oder mit gespannten Ringen photoaktiv sein können[3]). Die Übersicht wird aber durch den unbekannten Einfluß der übrigen Bindungsverhältnisse im Molekül auf diese photoaktiven Gruppen und namentlich durch den unbekannten Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte erschwert.

[1]) Es ist dies übrigens nicht das Präparat, an dem unlängst die Bestimmung der Endgruppe durchgeführt worden ist, vgl. K. Hess, D. Grigorescu, E. Steurer und H. Frahm, Ber. dtsch. chem. Ges. **73** (1940) 512. [2]) K. Hess, K. Ph. Jung und K. E. Heumann, Naturwiss. **27** (1939) 770. Über weitere Einzelheiten wird bei späterer Gelegenheit berichtet. [3]) J. Plotnikow, Allgemeine Photochemie. Leipzig 1936, S. 388f.

Bei der Cellulose wie allgemein bei den hochmolekularen Stoffen spielen VAN DER WAALSsche Kräfte eine erhebliche Rolle, so daß hier eine Abgrenzung in der Lichtwirkung auf diese Kräfte von besonderer Bedeutung ist.

Eine Beeinflussung zwischenmolekularer Kräfte wäre hier durchaus denkbar, die molekularphysikalisch etwa so gedeutet werden könnte, daß durch die im entsprechenden Spektralbereich bewirkten Elektronenanregungen bestimmte Gruppen im Molekül eine andere Ladungsverteilung[1]) erhalten. Derartige Änderungen in der Ladungsverteilung könnten unter anderem zu sekundären Änderungen des Zustandes der gelösten Teilchen wie Flockung, Aggregation (Assoziation) und Desaggregation führen. So ist von P. PONTHUS[2]) und M. FRANKEL[3]) für die bei wässerigen Gelatinelösungen beobachtete Viscositätsverminderung durch Bestrahlung mit UV eine Verminderung der Solvatation bzw. Desaggregierung diskutiert worden. Auch bei der Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Lösungen von hochmolekularen Naturstoffen[4]) wie Gelatine und Cellulose wird eine solche Beeinflussung VAN DER WAALSscher Kräfte erwogen.

Wenn auch nach den vorangehenden Ausführungen für das untersuchte System Methylcellulose—Dioxan keine sichere Voraussage über den Ort der photochemischen Anregungen gegeben werden kann, so sind hierfür doch wohl in erster Linie die Sauerstoffgruppen zu berücksichtigen. Als Sauerstoffgruppen kommen die freien Hydroxylgruppen bzw. Methyläthergruppen sowie die intramolekularen Sauerstoffbrücken (Glukosidbindungen) in Betracht, deren zwischenmolekulare Wechselwirkung durch Lichtanregung geändert werden könnte.

Die nachgewiesene Irreversibilität der Lichtwirkung bei dem Viscositätsabfall der Methylcellulose führt indessen eindeutig zu der Folgerung, daß bei diesem Abbau vorwiegend Hauptvalenzbindungen gespalten werden. Würde sich der Lichteinfluß ausschließlich auf die Spaltung VAN DER WAALSscher Bindungen beschränken, so müßten nach Unterbrechung der Lichteinwirkung die zwischenmolekularen Kräfte wieder wirksam und ein Viscositätsanstieg beobachtet

[1]) Die z. B. zu einer Änderung des Dipolmomentes führt, worauf J. LÖBERING [Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1963] hinweist. [2]) P. PONTHUS, C. R. Acad. Sci. Paris **196** (1933) 1248. [3]) M. FRANKEL, Z. physik. Chem. **167** (1927) 17. [4]) HELEN Q. WOODARD, J. physic. Chem. **36** (1932) 2543. J. LÖBERING und K. STAUNIG, Kolloid-Z. **85** (1938) 279.

werden. Die Viscosität ändert sich indessen nicht und bleibt auch nach dem Ausfällen der Bestrahlungsprodukte und dem Wiederauflösen konstant. Verzögerungserscheinungen (Ungleichgewichte) sind auszuschließen, da die Fällungsprodukte entsprechend ihrem Röntgenbild einen gittergeordneten Zustand aufweisen, dessen unmittelbares Auftreten bei der Fällung auf eine große Ordnungsgeschwindigkeit der Moleküle hinweist.

Inwieweit neben der Spaltung von Hauptvalenzbindungen bei der Belichtung VAN DER WAALSsche Kräfte beeinflußt werden, läßt sich auf Grund des bisher vorliegenden Versuchsmaterials nicht entscheiden.

Die Zuordnung der Lichtempfindlichkeit der Methylcellulose zu einer bestimmten hauptvalenzmäßigen Bindungsart ergibt sich aus dem Vergleich des Wirkungsspektrums mit den Absorptionsspektren der Bestrahlungsprodukte bzw. der methylierten Oligosaccharide. Für die Absorption ist dabei zunächst folgendes zu berücksichtigen.

Während eine Veränderung in der Assoziation sowie auch in der Solvatation lediglich zu einer Frequenzverschiebung bestimmter Absorptionsbanden bei gleichbleibender Absorptionshöhe führt[1], bewirkt eine Änderung in den absorbierenden Hauptvalenzen eine Änderung der Absorptionshöhe, wobei im allgemeinen gleichzeitig auch eine Frequenzverschiebung eintritt[2]).

Bei den methylierten Kohlenhydraten ist eine Entscheidung über die beeinflußte Bindungsart auf Grund dieser Erfahrungen nicht möglich, weil die Absorptionskurven entsprechend Abb. 4 keine ausgeprägten Absorptionsbanden aufweisen, sondern im erfaßten Frequenzbereich nur einen kontinuierlichen Absorptionsanstieg zeigen. Berücksichtigt man aber, daß sich Methylcellobiose und Methylcellotriose im chemischen Aufbau gegenüber Methylglukose im wesentlichen nur durch die Anwesenheit der glukosidischen Brückenbindungen ($C_1 - O - C_4$) in den Oligosacchariden unterscheiden, so muß bei den Absorptionskurven der einfachen Zucker die unterschiedliche Absorptionslage unabhängig von der erwähnten Schwierigkeit auf die Anwesenheit dieser Brückenbindungen zurückgeführt werden. Dabei kann infolge Gültigkeit des BEERschen Gesetzes im untersuchten

---

[1]) G. SCHEIBE und W. FRÖMEL in EUCKEN-WOLF, Handb. u. Jahrb. d. chem. Physik. Leipzig 1937, Bd. 9, IV, S. 175. [2]) K. W. HAUSER, R. KUHN und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 363, 371, 378, 384. A. SMAKULA. Z. angew. Ch. **47** (1934) 657, 777.

Konzentrationsbereich als ausgeschlossen gelten, daß der Unterschied in der Absorption der Oligosaccharide gegenüber Glukose durch zwischenmolekulare Kräfte verursacht ist.

Da die Absorptionskurven der Methylcellulosepräparate gegenüber denen der Oligosaccharide in ähnlicher Richtung verschoben sind wie die Absorptionskurven der Oligosaccharide gegenüber der Pentamethylglukose, so wird nahe gelegt, daß diese Verschiebung bei Methylcellulose durch eine Häufung der $C-O-C$-Bindungen in der Methylcellulose bedingt ist.

Auf Grund der nach Lage und Verlauf der Kurven großen Ähnlichkeit des Wirkungsspektrums für den Lichtabbau mit dem Absorptionsspektrum ist dann im Zusammenhang mit der festgestellten Irreversibilität weiterhin zu folgern, daß sich die Lichtwirkung auf Hauptvalenzen derartiger Brücken erstreckt.

Die Dissoziationsarbeit aliphatischer $C-O$-Bindungen ist auf Grund thermochemischer und spektroskopischer Bestimmungen zu 84 kcal/Mol bestimmt worden[1]). Aus der langwelligen Grenze der optischen Wirksamkeit gemäß Abb. 3 bei $\lambda = 3250$ Å errechnet sich als Mindestbetrag an Spaltungsenergie für den Lichtvorgang bei in Dioxan gelöster Methylcellulose 88 kcal/Mol, ein Betrag, der außer der Bindungsenergie der nicht angeregten Atome noch die Anregungsenergie der gespaltenen Bindungen enthält, so daß die gezogene Folgerung auch vom energetischen Standpunkt aus durchaus gerechtfertigt erscheint.

Eine Erweiterung zur Aussage über die Art der gespaltenen Brücken läßt sich im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Endgruppenbestimmung und dem Verhalten der Methylcellobiose bei der Bestrahlung machen. Die Endgruppenbestimmung an der Methylcellulose vor und nach der Bestrahlung hat ergeben, daß einem verhältnismäßig starken Abfall der Viscosität eine nur geringe Vermehrung des Endgruppengehaltes gegenübersteht. Im Zusammenhang mit anderen Abbaureaktionen, bei denen Ähnliches beobachtet wird[2]), ist wahrscheinlich geworden, daß in der Cellulose neben den glukosidischen 1,4-Bindungen noch Vernetzungsbrücken vorkommen, deren Spaltung zu keiner Vermehrung des Endgruppengehaltes bei starker Verminderung der Viscosität führt. Dementsprechend ist zu

[1]) K. L. Wolf und M. Dunkel in Müller-Pouillet, Lehrbuch d. Physik. Braunschweig 1933, Bd. IV/3, S. 618. [2]) K. Hess und E. Steurer, Ber. dtsch. chem. Ges. **73** (1940) 669.

folgern, daß wenigstens ein Teil der photoaktiven Sauerstoffbrücken Vernetzungsbrücken sind. Der Anstieg der Reaktionskonstante bei der Lichtreaktion oberhalb $[\eta] = 3$ sowie der schwache Anstieg der optischen Drehungen im gleichen Viscositätsbereich sind möglicherweise auf den Einfluß der Vernetzungsbrücken zurückzuführen.

Das bei der Bestrahlung von Oktamethylcellobiose nachgewiesene, teilweise entmethylierte, reduzierende Disaccharid zeigt, daß bei dieser Reaktion in erster Linie eine Entmethylierung erfolgt, die sich sowohl auf die Methylglukosidbindung als auch auf die stabilen Methylätherbindungen bezieht. Dabei muß auch die Spaltung der Methylätherbindungen primär und nicht erst als Folgereaktion der Spaltung der Methylglukosidgruppe erfolgt sein, da sonst die beobachtete Entmethylierung an der zweiten Glukosegruppe unverständlich wäre. Eine Spaltung der 1,4-Brückenbindung war auffallenderweise experimentell nicht feststellbar. Die Möglichkeit einer derartigen Spaltung ist indessen zunächst noch nicht sicher auszuschließen, da aus dem bei der Belichtung festgestellten Substanzverlust auf eine teilweise völlige Zerstörung der Oktamethylcellobiose bei der Belichtung gefolgert werden muß (Kohlenoxydbildung). Es ist denkbar, daß dieser völligen Zerstörung die Bildung von Glukosederivaten als kurzlebige Reaktionsprodukte einer 1,4-Brückenspaltung vorausgegangen ist. Immerhin bleibt zu berücksichtigen, daß selbst bei der Annahme, daß die gesamte Menge zerstörter Oktamethylcellobiose einer derartigen primären 1,4-Spaltung entstammt, der Betrag an entmethylierten Gruppen bei intakter 1,4-Brücke der Cellobiose gegenüber der Menge an zerstörter Substanz so erheblich ist, daß er gegenüber dem Verhalten der Methylcellulose, bei der eine Methoxylabspaltung nicht beobachtet wird, recht bemerkenswert erscheint.

Ob diese Beobachtung als eine Bestätigung der Folgerung auszulegen ist, daß bei der photochemischen Spaltung der Methylcellulose die Spaltung von Vernetzungsbrücken eine Rolle spielt, soll erst entschieden werden, wenn quantitative Versuche durchgeführt sind. Ein starker Viscositätsabfall bei der Bestrahlung der Methylcellulose ohne Abspaltung von Methyl könnte dadurch verständlich gemacht werden, daß im Kettenmolekül der Methylcellulose die Spaltung einer 1,4-glukosidischen Bindung zu einer erheblichen Viscositätsverminderung führen kann, ohne daß die Methoxylabspaltung merklich in Erscheinung tritt, wenn man annimmt, daß die Kettenspaltung mit vergleichbarer Geschwindigkeit erfolgt wie die Entmethylierung. Hinzu kommt,

daß in Methylcellobiose auf eine Glukosidbindung acht abspaltbare Methylgruppen und in Methylcellulose im Grenzfall einer unendlich langen Kette nur drei Methylgruppen kommen, so daß je gespaltener 1,4-Bindung die Mengen an abspaltbarem Methyl bei Methylcellobiose und Methylcellulose im Verhältnis 8:3 stehen. Immerhin fällt auf, daß auch bei langer Bestrahlungsdauer bei Methylcellulose praktisch keine Entmethylierung bzw. Methanentwicklung beobachtet werden kann.

Das Verhalten von Methylcellulose und Methylcellobiose bei der Bestrahlung in Dioxanlösung ist zusammenfassend vergleichend in Tabelle 10 wiedergegeben.

Tabelle 10. Durch Licht gespaltene Bindungsarten bei Methylcellulose und Methylcellobiose.

| Gespaltene Bindung | Methylcellulose | Nachgewiesen durch | Okta-methyl-cellobiose | Nachgewiesen durch |
|---|---|---|---|---|
| Hauptvalenz | + | Irreversibilität, Absorption, Wirkungsspektrum | + | Isolierung von Spaltprodukten |
| Nebenvalenz | ? | | — | |
| Glukosidische Brücke $C_1-O-C_4$ | + | Vergleich mit Abbauprodukten anderer Art | — | |
| Methylglukosidbindungen | ? | | + | Reduktionsvermögen |
| Methylätherbindung | bei Abbau bis $[\eta] = 0{\cdot}8$ experimentell nicht feststellbar | Gasentwicklung nicht feststellbar | + | Methanentwicklung, Methoxylgehalt |
| Vernetzungsbrücke | + | Endgruppenbestimmung | — | |

Zum Schluß sei die Frage erörtert, wie sich die Spaltung der Sauerstoffbrücken auf das Cellulosemolekül verteilt. Es bestehen die Möglichkeiten, daß sich die Spaltung der Bindungen bevorzugt an den Molekülenden vollzieht, was an sich wohl unwahrscheinlich ist oder nach einer statistischen Verteilung der Lichtquanten über das Molekül. Nach W. PHILIPPOFF[1]) hängt der Verlauf der Fließkurve

[1]) W. PHILIPPOFF, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 827.

von der Größenverteilung der Teilchen in der Lösung ab. Da der Verlauf der Fließkurven der bestrahlten Methylcellulose weitgehend mit dem bei den anderen Abbauarten übereinstimmt, kann man annehmen, daß auch die Verteilung der Teilchengröße annähernd beim Lichtabbau dieselbe ist, wie bei den anderen Abbauarten, bei denen ein bevorzugter Endabbau auszuschließen ist. Zu dem deutet die befriedigende Übereinstimmung der osmometrisch ermittelten Teilchengröße mit der viscosimetrisch bestimmten darauf hin, daß in den durch weitgehenden Lichtabbau gewonnenen Präparaten nicht viel niedermolekulare Anteile (Glukosederivate) vorhanden sein können. Es ist jedoch nicht zu erwarten, daß die Molekülgrößenverteilung beim Lichtabbau völlig dieselbe ist wie z. B. beim hydrolytischen Abbau. Um die Unterschiede aufzufinden, ist die Heranziehung feinerer Methoden erforderlich, worüber später berichtet werden soll.

Zusammenfassend geht aus den beschriebenen Versuchen hervor, daß die durch das Licht geänderten Bindungskräfte, die die Kolloideigenschaften der Methylcellulose bedingen, Sauerstoffbrücken sind, wobei sehr wahrscheinlich neben normalen 1,4-Glukosidbindungen Vernetzungsbrücken eine Rolle spielen. Es bleibt zunächst noch unbekannt, inwieweit die Spaltung der Vernetzungsbrücken die Spaltung der Glukosidbindungen überlagert.

Herrn Professor Hess danke ich herzlich für die Anregung und Förderung der Arbeit. Ferner danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums.

Die Untersuchung ist weiterhin von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch Überlassung eines Teiles der optischen Geräte unterstützt worden sowie durch Gewährung weiterer Geldmittel durch Vermittlung des Leiters der Fachgliederung Forst- und Holzforschung im Reichsforschungsrat, wofür ich bestens danke. *Hess.*

# Die Verteilungsfunktionen polymolekularer Stoffe und ihre Ermittelung durch Zerlegung in Fraktionen.

## (Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen. VIII[1]).)

Von

**G. V. Schulz.**

(Mit 9 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 9. 7. 40.)

I. Der Begriff der Verteilungsfunktion (Häufigkeitsverteilung, Massenverteilung, integrale Verteilung) wird erläutert. Daraus werden Ausdrücke für das mittlere Molekulargewicht sowie die verschiedenen Durchschnittswerte des Molekulargewichtes abgeleitet. An Hand verschiedener empirischer Verteilungstypen wird der Begriff der Uneinheitlichkeit und seine zahlenmäßige Erfassung besprochen.

II. Durch Zerlegung eines polymolekularen Stoffes in Fraktionen verschiedenen mittleren Molekulargewichts läßt sich seine Verteilungsfunktion ermitteln. Die Fraktionierung beruht darauf, daß die Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht abnimmt und infolgedessen seine Fällbarkeit zunimmt. Auf Grund früherer Versuche über die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht läßt sich der Gang der Fraktionierung rechnerisch verfolgen und die in Fraktionen vorliegenden Verteilungen der Molekulargewichte berechnen.

III. Die Fraktionierbarkeit von Stoffen verschiedener Einheitlichkeit in Abhängigkeit von den Fraktionierbedingungen (Konzentration, Anzahl der Fällungen usw.) wird ausgerechnet und die Fehlerquellen untersucht, die bei der Aufstellung von Verteilungsfunktionen aus Fraktionierdaten auftreten. Es ergibt sich, daß man Verteilungen, die durch Gausssche Kurven mit Halbwertsbreiten bis herunter zu etwa $\pm 20\%$ darstellbar sind, noch mit befriedigender Genauigkeit ermitteln kann. Bei einheitlicheren Stoffen treten mit wachsender Einheitlichkeit immer stärkere systematische Fehler auf. Es werden die Grenzen untersucht, innerhalb derer man auf Grund von Fraktionierungen noch die Frage beantworten kann, ob ein gegebener Stoff molekular einheitlich oder polymolekular ist.

---

[1]) Folgende bisherige Mitteilungen werden als „Molekulargewichtsbestimmungen I—VII" zitiert: (I) Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27; (II) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317; (III) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 453; (IV) H. Staudinger und G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1577; (V) Z. Elektrochem. **43** (1937) 479; (VI) Z. Elektrochem. **44** (1938) 102; (VII) Z. physik. Chem. (B) **41** (1939) 466. — Gleichzeitig 257. Mitt. über makromolekulare Verbindungen; 256. Mitt.: H. Staudinger und F. Zapf, J. prakt. Chem. **156** (1940) im Druck.

## Zusammenstellung der wichtigsten Größen.

| | |
|---|---|
| $\vartheta$ | Trennungsverhältnis; nach (24). |
| $\varepsilon$ | Energieinkrement; (24), (26). |
| $\varphi$ | Volumenverhältnis von Lösung und Bodenkörper; (24), (25), (26). |
| $h(P)$ | Häufigkeitsverteilungsfunktion; (1), (3). |
| $H(P)$ | Massenverteilungsfunktion; (2), (4). |
| $\mathrm{I}(P)$ | Integrale Verteilungsfunktion; (5). |
| $\lambda$ | Aktivitätsfaktor; (25). |
| $M$ | Molekulargewicht. |
| $\bar{M}$ | mittleres Molekulargewicht; vgl. S. 163. |
| $M'$ | Molekulargewicht des Grundmoleküls. |
| $m_P$ | Anzahl Gramm vom Polymerisationsgrad $P$ in 1 g eines polymolekularen Stoffes; (2). |
| $m_{P(\mathrm{I})}$ | Dasselbe in Fraktion I usw. |
| $m_{P(R\,\mathrm{I})}$ | Dasselbe im Rest der Fraktion I usw. |
| $m_F$ | Massenanteil einer Fraktion; (41). |
| $n$ | Anzahl Mole in 1 Grundmol eines polymolekularen Stoffes; (7). |
| $n_P$ | Anzahl Mole vom Polymerisationsgrad $P$ in 1 Grundmol eines polymolekularen Stoffes; (1). |
| $P$ | Polymerisationsgrad. |
| $\bar{P}$ | mittlerer Polymerisationsgrad; (9). |
| $P_\eta$ | viscosimetrischer Durchschnittswert des Polymerisationsgrades; (10). |
| $P^*$ | Polymerisationsgrad, bei dem im Mittel die Trennung stattfindet; (26). |
| $P_{1/2}$ | Polymerisationsgrad, bei dem $H(P)$ den halben Wert des Maximums einnimmt. |
| $U$ | Uneinheitlichkeit; (16), (17), (18), (20). |

## I. Einleitung.

Schon bei den höheren Paraffinen zeigt es sich, daß Nachbarglieder dieser polymerhomologen Reihe in ihren Eigenschaften so weitgehend übereinstimmen, daß sie nicht oder nur sehr unvollkommen voneinander getrennt werden können. Geht man zu makromolekularen Stoffen über, deren Moleküle aus zahlreichen gleichartigen Bausteinen (Grundmolekülen) zusammengesetzt sind, so verwischen sich noch viel stärker die Unterschiede benachbarter Glieder. Damit hängt es zusammen, daß im makromolekularen Bereich eine große Anzahl von Stoffen nicht in molekular einheitlicher Form vorkommt, sondern, wie STAUDINGER zuerst feststellte[1]), als Gemische Polymerhomologer. Zwar liefert die Natur eine Anzahl von Stoffen,

[1]) H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 3022; Z. angew. Chem. **42** (1929) 68; Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932. S. 7.

die molekular einheitlich sind[1]), jedoch bestehen alle makromolekularen Stoffe, die synthetisch hergestellt werden, oder die durch Abbau aus Naturstoffen im Laboratorium gewonnen werden (wie z. B. Cellulose, Stärke, Kautschuk usw.), aus einem Gemisch von Komponenten, die als Vertreter der gleichen polymerhomologen Reihe chemisch außerordentlich nahe verwandt sind, sich jedoch in ihrem Molekulargewicht unterscheiden. Kürzlich zeigte HUSEMANN[2]), daß auch ein nativ in Pflanzen vorkommendes Polysaccharid, das Mannan, molekular uneinheitlich ist.

Da diese Uneinheitlichkeit weniger eine Eigenschaft des physikalischen Dispersitätszustandes als eine im makromolekularen Bereich fundamentale chemische Eigenschaft ist, schlug der Verfasser vor, derartige Stoffe nicht als polydispers, sondern als polymolekular zu bezeichnen[3]). Die Polymolekularität ist nicht eine Zustands- sondern eine Stoffeigenschaft[4]).

Es erhob sich darauf die weitere Frage, ob man berechtigt ist, ein derartiges System, wie ein Polymerisat, eine Fraktion oder einen molekular uneinheitlich auftretenden Naturstoff wie das Mannan als polymolekularen Stoff zu bezeichnen, oder ob man hier in exakter Ausdrucksweise nur von einem polymolekularen Gemisch sprechen darf. Wie a. a. O.[5]) ausgeführt wurde, ist es sinnvoll und auch zweckmäßig, ein solches System als polymolekularen Stoff zu bezeichnen. Bedingung hierfür muß es nur sein, daß die statistische Verteilung der Molekulargewichte in einem solchen Stoff einer eindeutigen Funktion gehorcht. Diese eindeutige Funktion ist eine Folge des einheitlichen chemischen oder physikalischen Prozesses, im Verlauf dessen der Stoff entstanden ist. Liegt kein einheitlicher Vorgang der Entstehung des Stoffes zugrunde, handelt es sich beispielsweise um ein Gemisch verschiedener Polymerisate, Fraktionen oder ähnlichem (das künstlich hergestellt sein kann oder auch von Natur aus vorliegen könnte),

---

[1]) Für Proteine wies das THE SVEDBERG nach. Vgl. THE SVEDBERG und K. O. PEDERSEN, Die Ultrazentrifuge. Dresden und Leipzig 1940. E. HUSEMANN (J. prakt. Chem. **155** (1940) 13) wies nach, daß ein natives Polysaccharid, das Xylan, molekular einheitlich ist. [2]) E. HUSEMANN, J. prakt. Chem. **155** (1940) 241. [3]) G. V. SCHULZ, Molekulargewichtsbestimmungen VI. [4]) Es ist deshalb auch nicht zweckmäßig, diese Eigenschaft als Heterogenität zu bezeichnen, da man hierunter die Zusammensetzung eines Systems aus mehreren Phasen versteht. Vgl. W. SCHIEBER, Papierfabrikant **1939**, 245; H. STAUDINGER, Melliands Textilber. **1939**, Heft 12, S. 1. [5]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 45.

so wird man den Ausdruck Stoff vermeiden und von einem Gemisch sprechen.

Wegen des engen Zusammenhanges zwischen dem Entstehungsmechanismus eines Stoffes und seiner Verteilungsfunktion, ist die Ermittlung von Verteilungen in makromolekularen Stoffen von besonderem Interesse. Eine Reihe derartiger Bestimmungen wurden mit der SVEDBERGschen Ultrazentrifuge ausgeführt[1]). Besonders bei Stoffen, deren Molekülgestalt nicht zu sehr von der Kugelform abweicht, ist die Anwendung der Ultrazentrifuge erfolgreich gewesen. Bei Stoffen mit Fadenmolekülen, deren Verhalten in der Ultrazentrifuge komplizierter ist, sind die gewonnenen Resultate noch nicht frei von Widersprüchen[2]).

Andererseits wurde vom Verfasser in den letzten Jahren eine Methode zur Ermittlung von Verteilungsfunktionen ausgearbeitet, die auf der Tatsache beruht, daß sich polymolekulare Stoffe durch fraktionierte Fällung in Anteile verschiedenen Molekulargewichtes zerlegen lassen[3]). Für diese Methode spricht ihre Einfachheit und ihre Unabhängigkeit von größeren technischen Hilfsmitteln. Ihre Resultate sind, wie gezeigt wurde, gut reproduzierbar[4]), so daß mit ihrer Hilfe die Verteilungsfunktionen einer größeren Anzahl natürlicher und synthetischer Stoffe ermittelt werden konnten[5]). Es wäre nun sehr wichtig, die Genauigkeit dieser Methode sowie ihre Fehlergrenzen unter verschiedenen Bedingungen festzustellen. Dieses kann nur geschehen, wenn eine quantitative Theorie des Fraktioniervorganges vorliegt. Nachdem in vorangegangenen Arbeiten die Gesetzmäßigkeiten der Löslichkeit und Fällbarkeit makromolekularer Stoffe weitgehend geklärt werden konnten[6]), ist es jetzt möglich, die Fehlerquellen und die Anwendungsmöglichkeiten der Fraktioniermethode übersichtlich darzustellen.

In der vorliegenden Arbeit soll zunächst noch einmal eine zusammenfassende Darstellung der in den letzten Jahren im Freiburger

---

[1]) R. SIGNER und H. GROSS, Helv. chim. Acta **17** (1934) 726; E. O. KRAEMER in THE SVEDBERG, Die Ultrazentrifuge. 1940. S. 293. [2]) Vgl. R. SIGNER und P. TAVEL, Helv. Chim. Acta **21** (1938) 535; E. O. KRAEMER, loc. cit. [3]) G. V. SCHULZ, Molekulargewichtsbestimmungen I; G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 47. [4]) G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, loc. cit. [5]) Vgl. Abschnitt III dieser Arbeit. [6]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 321; (B) **46** (1940) 137; G. V. SCHULZ und B. JIRGENSONS, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 105; G. V. SCHULZ und E. NORDT, J. prakt. Chem. **155** (1940) 115.

Laboratorium ausgearbeiteten Methode und ihrer wichtigsten Anwendungen gegeben werden (Abschnitt II und III). In den Abschnitten IV und V wird eine quantitative Theorie der Fraktioniermethode entwickelt, auf Grund derer ihr Anwendungsbereich und ihre Fehlerquellen angegeben werden können.

## II. Definition der Verteilungsfunktion und ihre Ermittelung durch Fraktionierung; mittleres Molekulargewicht.

Die im folgenden beschriebenen Methoden sind bisher vorwiegend auf hochpolymere Stoffe angewandt worden, d. h. solche, deren Moleküle durch häufige Aneinanderreihung eines und desselben Grundbausteins (Grundmolekül) zustande kommen. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Molekülgröße eines solchen Stoffes anstatt durch das Molekulargewicht durch den Polymerisationsgrad auszudrücken, also durch die Anzahl der Grundmoleküle, aus denen ein Makromolekül des Stoffes zusammengesetzt ist. Das bietet den Vorteil, daß man hierbei sehr einfache Beziehungen erhält und ferner unmittelbar die Größen in die Hand bekommt, die bei der Entstehung makromolekularer Stoffe durch Polymerisation, Polykondensation und Abbau maßgebend sind, und von denen aus daher die Reaktionskinetik dieser Vorgänge beherrscht werden kann.

Bei der Aufstellung von Verteilungsfunktionen empfiehlt es sich, nicht mit willkürlichen, von Fall zu Fall wechselnden Maßstäben zu arbeiten (wie es häufig geschieht), sondern die Anteile der verschiedenen Polymerisationsgrade in einem polymolekularen Stoff durch einen einfachen, möglichst willkürfreien und von speziellen Bedingungen unabhängigen Maßstab auszudrücken. Vor allem wäre es unzweckmäßig, diesen von der experimentellen Methode abhängig zu machen, da dann die so wichtige Vergleichsmöglichkeit zwischen den mit verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnissen erschwert wird. Die Auswertung der Versuche sollte im Gegenteil so durchgeführt werden, daß die Verteilung immer in einem theoretisch durchsichtigen, von der Versuchsmethode unabhängigen Maßsystem dargestellt wird. Bei den Arbeiten im Freiburger Laboratorium, die in den letzten Jahren von verschiedenen Problemkreisen aus mit Verteilungsfragen zu tun hatten, haben sich folgende Definitionen als zweckmäßig erwiesen[1]).

[1]) Vgl. besonders G. V. Schulz, Molekulargewichtsbestimmungen I.

Die Verteilungsfunktion wird so aufgestellt, daß man aus ihr erkennt, wieviel Gramm $m_P$ des Polymerisationsgrades $P$ in einem Gramm des Stoffes enthalten sind. Diese Zahl ist offenbar eine Funktion von $P$. Dividiert man $m_P$ durch das Molekulargewicht, so erhält man eine Zahl, die angibt, wieviel Mole vom Polymerisationsgrad $P$ in 1 g enthalten sind. Dividiert man dagegen $m_P$ durch $P$, so erhält man eine Größe, die angibt, wieviel Mole vom Polymerisationsgrad $P$ in 1 Grundmol der Substanz enthalten sind. Will man das in mancher Hinsicht unbequeme Rechnen mit Molekulargewichten vermeiden, so geht man zweckmäßig von der zuletzt erwähnten Zahl aus.

Sind in 1 Grundmol des Stoffes $n_P$ Mole vom Polymerisationsgrad $P$ enthalten, dann ist $n_P$ eine Funktion $h$ von $P$,

$$n_P = h(P), \tag{1}$$

die als Häufigkeitsverteilungsfunktion bezeichnet wird. Multipliziert man (1) mit $P$, so erhält man gemäß den obigen Ausführungen die Zahl $m_P$, die angibt, wieviel Gramm vom Polymerisationsgrad $P$ in 1 g des Ausgangsstoffes enthalten sind:

$$m_P = P h(P) \equiv H(P). \tag{2}$$

Die Funktion $H(P)$ wird als Massenverteilungsfunktion bezeichnet. Bei den folgenden Betrachtungen soll hauptsächlich von dieser ausgegangen werden.

Bei der Behandlung von Stoffen mit sehr hohen Molekulargewichten (bzw. Polymerisationsgraden) vereinfacht es die Rechnungen, wenn man den Polymerisationsgrad als stetig veränderliche Größe auffaßt. Es ist dann $dn$ die Anzahl Mole, deren Polymerisationsgrad zwischen $P$ und $P + dP$ liegt. Die differentiale Form der Häufigkeitsverteilungsfunktion ist demnach

$$dn = h(P)\,dP. \tag{3}$$

Entsprechend ist die Massenverteilungsfunktion

$$dm = P h(P)\,dP \equiv H(P)\,dP. \tag{4}$$

Die Funktion $h$ ist, solange $P \gg 1$ ist, in den Gleichungen (1) und (3) identisch, wie aus folgendem hervorgeht. Setzen wir $dP = 1$, so ist $dn$ die Molzahl eines bestimmten Polymerisationsgrades, also gemäß obiger Definition gleich $n_P$. In diesem Fall geht also (3) in (1) über. Ist allerdings nicht mehr $P \gg 1$, so ist die Funktion $h$ in (1) und (3) nicht mehr genau übereinstimmend. Bei kleinen Polymerisationsgraden verlieren daher Beziehungen, die sich aus (3)

und (4) ableiten, ihre exakte Gültigkeit. Die Anwendbarkeit der stetigen Betrachtungsweise ist also auf das eigentlich makromolekulare Gebiet beschränkt. Man kann sagen, daß die Gleichungen (3) und (4) ohne Bedenken verwendet werden dürfen, wenn der kleinste im Gemisch vorhandene Polymerisationsgrad, der noch von Interesse ist, nicht kleiner als 10 ist.

Integriert man Gleichung (4) von 0 bis $P$, so erhält man

$$\int_0^P dm = \int_0^P H(P)\,dP \equiv I(P). \tag{5}$$

Diese als integrale Verteilungsfunktion bezeichnete Funktion gibt an, wie groß die Masse aller Komponenten mit Polymerisationsgraden von 1 bis $P$ in 1 g Substanz ist. Da man von 1 g Substanz ausgeht, ist speziell[1])

$$\int_0^P H(P)\,dP = 1. \tag{6}$$

Die Integralfunktion (5) dient dazu, aus einer Reihe von Fraktionen, in die man einen polymolekularen Stoff zerlegt hat, seine Verteilungsfunktion zu ermitteln. Hierbei geht man folgendermaßen vor. Man numeriert die Fraktionen von 1 bis $n$, angefangen mit derjenigen, die den niedersten Polymerisationsgrad hat. Da Fraktionen ziemlich symmetrisch um ihren mittleren Polymerisationsgrad aufgebaut sind (vgl. Abb. 4 bis 9), so kann man mit guter Näherung annehmen, daß die halbe Masse der Fraktion einen kleineren, die andere Hälfte einen größeren Polymerisationsgrad als $P_n$ hat, wobei $P_n$ der mittlere Polymerisationsgrad der $n$-ten Fraktion ist. Summieren wir daher die Masse der Fraktionen von 1 bis $n-1$ und zählen die Hälfte der $n$-ten Fraktion hinzu, so erhalten wir den zu $P_n$ gehörenden Wert der integralen Verteilungsfunktion (vgl. Tabelle und Abb. 1). Man erhält so für jede Fraktion einen Punkt der Integralfunktion (5).

Der Differentialquotient der so erhaltenen Funktion ist zufolge (5) unmittelbar gleich dem Wert für $H(P)$, also gleich der Massenverteilungsfunktion (2) bzw. (4). Dividiert man diesen Differentialquotienten punktweise durch $P$, so erhält man zufolge (2) die Häufigkeitsverteilungsfunktion $h$.

---

[1]) Gleichung (6) dient besonders dazu, bei der Aufstellung von Verteilungsfunktionen eine zunächst oft unbestimmt gelassene Konstante zu bestimmen. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 127; (B) **43** (1939) 25.

Tabelle 1. Fraktionierung eines Polystyrols.

| Fraktion | % | I (*P*) · 10² | *P* |
|---|---|---|---|
| 1 | 2·5 | 1·25 | 153 |
| 2 | 2·0 | 3·5 | 335 |
| 3 | 8·3 | 8·65 | 400 |
| 4 | 5·6 | 15·6 | 565 |
| 5 | 5·2 | 21·0 | 620 |
| 6 | 13·3 | 30·25 | 710 |
| 7 | 7·5 | 39·65 | 910 |
| 8 | 12·8 | 50·8 | 990 |
| 9 | 13·6 | 64·0 | 1280 |
| 10 | 5·5 | 73·55 | 1390 |
| 11 | 19·6 | 86·2 | 1760 |
| 12 | 4·1 | 97·95 | 2480 |

In Tabelle 1 und Abb. 1 ist dieses Verfahren an einem bestimmten Beispiel dargestellt[1]). Es handelt sich hierbei um ein Polymerisat von Polystyrol, das in 12 Fraktionen zerlegt wurde[1]). In der zweiten Spalte sind die Mengenanteile, in der vierten Spalte die mittleren Polymerisationsgrade der einzelnen Fraktionen angegeben. Die dritte Spalte enthält den zu jeder Fraktion gehörenden Wert der integralen Verteilungsfunktion. Diese Punkte sind in der Abb. 1 als Kurve I dargestellt.

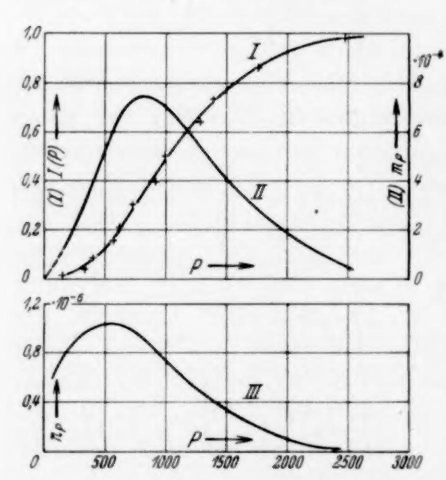



Abb. 1. Fraktionierung eines Polymerisates von Polystyrol. *I* Integrale Verteilungsfunktion; *II* Massenverteilungsfunktion; *III* Häufigkeitsverteilungsfunktion (vgl. Tabelle 1).

Kurve II in Abb. 1 ist die Massenverteilungsfunktion, die durch graphische Differenzierung (Bestimmung der Neigung) der Kurve I erhalten wurde. Diese Kurve gibt also an, wieviel Gramm von den in der Abszisse aufgetragenen Polymerisationsgraden in 1 g Ausgangsmaterial enthalten sind. Dividiert man diese Kurve punktweise durch den Polymerisationsgrad, so erhält man Kurve III, die Häufigkeitsverteilungsfunktion. Das Maximum dieser Kurve ist gegenüber dem der Massenverteilungsfunktion ver-

[1]) G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 47.

schoben. Das ist bei sehr uneinheitlichen Stoffen immer der Fall. Je einheitlicher der Stoff ist, um so genauer fallen die Maxima der Häufigkeits- und der Massenverteilungsfunktion zusammen.

Bestimmt man mit verschiedenen experimentellen Methoden das Durchschnittsmolekulargewicht eines polymolekularen Stoffes, so erhält man vielfach Werte, die nicht miteinander übereinstimmen. So ist das viscosimetrische, nach STAUDINGER bestimmte Molekulargewicht höher als das osmotisch oder durch Endgruppenbestimmung ermittelte. Die Differenz der Durchschnittswerte ist um so größer, je uneinheitlicher der Stoff ist. Wieder einen anderen Durchschnittswert erhält man in der Ultrazentrifuge usw. Um die Willkürlichkeiten dieser verschiedenen Durchschnittswerte zu vermeiden, erweist es sich als zweckmäßig, einen dieser Werte als „mittleres Molekulargewicht" aus den verschiedenen Möglichkeiten herauszuheben, und die Auswertung der Molekulargewichtsbestimmungen jeweils so vorzunehmen, daß dieses mittlere Molekulargewicht bestimmt wird.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde für diesen Wert folgende Definition vorgeschlagen: Das mittlere Molekulargewicht ist die Zahl, durch die eine gegebene Menge des Stoffes (in Gramm) dividiert werden muß, um die darin enthaltene Anzahl Mole zu erhalten. Den mittleren Polymerisationsgrad erhält man, indem man das mittlere Molekulargewicht durch das Molekulargewicht des Grundmoleküls dividiert. Dieser Wert für das mittlere Molekulargewicht ist identisch mit dem, den man durch Messung des osmotischen Druckes oder durch Endgruppenbestimmung erhält. Er steht in enger Beziehung zur Häufigkeitsverteilungsfunktion.

Durch Integration der Häufigkeitsverteilungsfunktion (3) erhält man die Molzahl $n$ aller in einem Grundmol vorhandenen Moleküle

$$n = \int_0^\infty h(P)\,dP. \tag{7}$$

Bezeichnen wir das Molekulargewicht des Grundmoleküls mit $M'$, so ist, gemäß der oben gegebenen Definition des mittleren Molekulargewichtes $\overline{M}$, die Anzahl der in 1 Grundmol enthaltenen Mole polymerer Substanz

$$n = M'/\overline{M},$$

also nach (7) und (8)

$$\overline{M} = \frac{M'}{n} = \frac{M'}{\int_0^\infty h(P)\,dP}. \tag{8}$$

[1]) G. V. SCHULZ, Molekulargewichtsbestimmungen I.

Der mittlere Polymerisationsgrad ist dann

$$\overline{P} = 1 \Big/ \int_0^\infty h(P)\,dP. \qquad (9)$$

Der viscosimetrische Polymerisationsgrad ist bei uneinheitlichen Stoffen, wie früher gezeigt wurde[1]),

$$P_\eta = \int_0^\infty P^2 h(P)\,dP. \qquad (10)$$

Bei molekular einheitlichen Stoffen sind die nach (9) für $\overline{P}$ und nach (10) für $P_\eta$ ermittelten Werte übereinstimmend. Bei polymolekularen Stoffen ist stets $P_\eta > \overline{P}$ [2]).

Eine Systematik der verschiedenen Durchschnittswerte ist von Lansing und Kraemer[3]) entwickelt worden. Diese Autoren unterscheiden drei Durchschnittswerte, die sie als number average (Zahlendurchschnitt), weight average (Gewichtsdurchschnitt) und $Z$-average ($Z$-Durchschnitt) bezeichnen. Der Zahlendurchschnitt ist identisch mit dem oben definierten mittleren Molekulargewicht, der Gewichtsdurchschnitt mit dem durchschnittlichen viscosimetrischen Molekulargewicht. Der $Z$-Durchschnitt tritt bei Messungen mit der Ultrazentrifuge auf. Bei der Übersetzung des Kraemerschen Artikels in dem Buch „Die Ultrazentrifuge" von The Svedberg[4]) ist „average" leider mit „Mittel" übersetzt worden. Man sollte jedoch meines Erachtens den Ausdruck mittleres Molekulargewicht nur für einen bestimmten und eindeutig definierten Wert vorbehalten, da man nur dann die Stoffe durch Stoffkonstanten kennzeichnen kann, die unabhängig von der experimentellen Methode sind, mit der sie gemessen wurden. Experimentell gemessene Werte, die nicht mit dem oben definierten Mittelwert übereinstimmen, sollte man als Durchschnittswerte bezeichnen. Es sei noch erwähnt, daß bei allen reaktionskinetischen und thermodynamischen Fragen das mittlere Molekulargewicht eine Rolle spielt[5]), während die anderen Durch-

[1]) G. V. Schulz, Molekulargewichtsbestimmungen I. [2]) W. Kern, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1439. [3]) W. D. Lansing und E. O. Kraemer, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1369; sowie der Artikel von E. O. Kraemer in Die Ultrazentrifuge von The Svedberg (loc. cit.). [4]) The Svedberg, loc. cit. [5]) Vgl. bezüglich Kinetik der Polymerisationsreaktionen: G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379; **43** (1939) 25; G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 47; Polykondensationen: G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 127; Kinetik von Abbaureaktionen: G. V. Schulz und H. J. Löhmann, J. prakt. Chem., erscheint demnächst.

schnittswerte zwar bei Molekulargewichtsbestimmungen berücksichtigt werden müssen, jedoch keine darüber hinausgehende theoretische Bedeutung haben.

### III. Verschiedene empirisch ermittelte Verteilungsfunktionen; Maß der Uneinheitlichkeit

Auf Grund der bisherigen experimentellen Untersuchungen kann man die Verteilungsfunktionen in zwei Gruppen einteilen, die im folgenden besprochen werden. Wir werden dabei den Erörterungen die Massenverteilungsfunktion zugrunde legen, da an dieser alle wesentlichen Eigenschaften einer gegebenen Verteilung erkennbar sind.

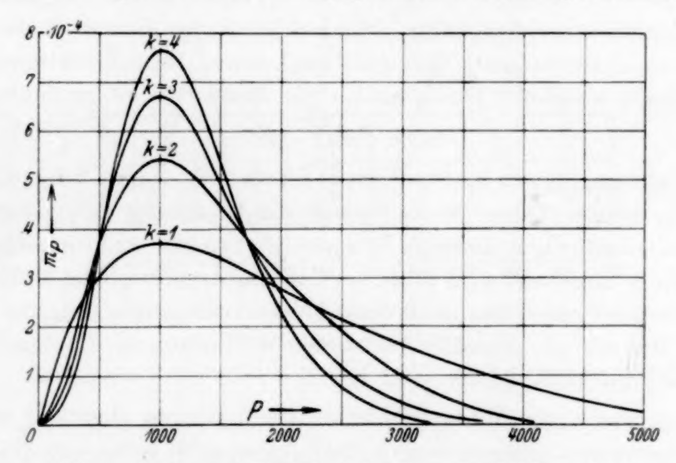



Abb. 2. Massenverteilungsfunktionen nach Gleichung (11).

Die eine Gruppe von Verteilungen läßt sich durch Kurventypen, wie sie in Abb. 2 dargestellt sind, wiedergeben. Sie zeichnen sich durch ein asymmetrisch nach kleinen Polymerisationsgraden hin verschobenes Maximum aus[1]). Sie gehorchen der Gleichung

$$m_P = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} P^k \alpha^P. \tag{11}$$

Die Konstanten $k$ und $\alpha$ hängen mit reaktionskinetischen Größen zusammen, die bei der Entstehung des betreffenden Stoffes wirksam sind. Je größer die Zahl $k$ ist, um so einheitlicher ist der Stoff, wie unmittelbar aus einer Betrachtung der Abb. 2 hervorgeht.

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 25.

Derartige Verteilungen wurden an Polymerisaten erhalten, und zwar mit $k=1$ bei Polyisobutylen[1]), mit $k=2$ bei Polystyrol[2]) und mit $k \simeq 3$ bei Polymethacrylsäureester[3]). Stellt man durch Polykondensationsprozesse hochpolymere Produkte her, so erhält man Verteilungen, die annähernd durch Gleichung (11) mit $k=1$ wiedergegeben werden können[4]). Auch für einen Naturstoff, das Mannan, fand E. Husemann[5]) eine Verteilung dieses Typus.

Wird ein Stoff mit sehr großen (praktisch unendlich großen) Molekülen stark abgebaut, so entsteht, wie W. Kuhn[6]) berechnete, eine Verteilung, die in der oben beschriebenen Darstellungsweise durch

$$n_P = a^2 (1-a)^P \tag{12}$$

wiedergegeben werden kann. Hierbei ist $a$ der Bruchteil der aufgespaltenen Bindungen. Aus (12) folgt unter Berücksichtigung des im vorigen Abschnitt Gesagten für die Massenverteilungsfunktion

$$m_P = P a^2 (1-a)^P, \tag{13}$$

eine Gleichung, deren Kurvenverlauf durch Abb. 2 (mit $k=1$) wiedergegeben werden kann. Verteilungen, die Gleichung (13) gehorchen, sind im allgemeinen dann zu erwarten, wenn ein makromolekularer Stoff stark abgebaut wird (d. h. so, daß das ursprüngliche Molekulargewicht groß gegen das nach dem Abbau vorliegende ist), und wenn ferner für alle im Molekül vorhandenen Bindungen die Spaltungswahrscheinlichkeit gleich groß ist.

Für Stoffe, die unter definierten Bedingungen abgebaut worden sind, sind die entsprechenden Verteilungen noch nicht experimentell bestimmt worden. Interessanterweise bekommt man für die Gelatine eine Verteilungskurve, die recht gut der Gleichung (13) gehorcht[7]). Bei der Herstellung der Gelatine werden nach Küntzel[8]) die wahrscheinlich außerordentlich langen Hauptvalenzketten des Kollagens hydrolytisch abgebaut, so daß die bei der Ableitung von (13) gemachten Voraussetzungen besonders gut zutreffen.

---

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379. [2]) G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 47. [3]) G. V. Schulz und A. Dinglinger, erscheint demnächst in J. prakt. Chem. [4]) P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1877; G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 127. [5]) E. Husemann, J. prakt. Chem. **155** (1940) 241. [6]) W. Kuhn, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1503. [7]) Man erhält die Verteilung durch Auswertung der Tabelle 3 in W. D. Lansing und E. O. Kraemer, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1369. [8]) A. Küntzel und H. Koepff, Collegium **9** (1938) 433.

Eine andere Gruppe von Verteilungen ist weniger uneinheitlich als die soeben beschriebenen. Diese lassen sich meist mit befriedigender Genauigkeit durch GAUSSsche Fehlerkurven darstellen. Zwei solche Kurven sind in Abb. 3 aufgezeichnet. Es handelt sich um oxydativ in der Faser abgebaute Cellulosen, deren Verteilung durch Fraktionierung der Nitrate ermittelt wurde[1]). — Ferner lassen sich fraktionierte Produkte durch GAUSSsche Kurven gut darstellen[2]).

Die Massenverteilungsfunktion läßt sich in solchen Fällen durch die Gleichung

$$m_P = m_{\max} e^{-\pi m_{\max}^2 (P - P_{\max})^2} \tag{14}$$

wiedergegeben, in der $P_{\max}$ der Polymerisationsgrad, an dem das Maximum der Kurve liegt, und $m_{\max}$ der zugehörige Funktionswert ist. Die gestrichelten Kurven in Abb. 3 sind nach (14) ausgerechnet,

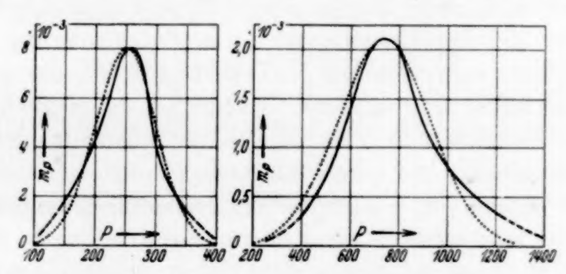



Abb. 3. Massenverteilungskurven zweier oxydativ in der Faser abgebauter Cellulosen.

——— experimentell ermittelte Kurven; ·········· nach Gleichung (14) berechnet.

was, wie man sieht, den Kurvenverlauf ziemlich gut wiedergibt. Integration von (14) über sämtliche Polymerisationsgrade ergibt, wie man sich leicht überzeugt, den Wert Eins.

Für das Folgende ist es wichtig, $m_{\max}$ mit der Halbwertsbreite der GAUSS-Kurven in Beziehung zu setzen. Bezeichnen wir den Polymerisationsgrad, bei dem $m_P$ den halben Wert von $m_{\max}$ annimmt, mit $P_{1/2}$, so ist

$$\frac{1}{2} m_{\max} = m_{\max} e^{-\pi m_{\max}^2 (P_{1/2} - P_{\max})^2},$$

$$\ln 2 = \pi m_{\max}^2 (P_{1/2} - P_{\max})^2,$$

$$m_{\max} = \frac{0{,}469}{P_{1/2} - P_{\max}}.$$

---

[1]) G. V. SCHULZ, Molekulargewichtsbestimmungen I sowie bisher unveröffentlichte gemeinsam mit B. JIRGENSONS ausgeführte Messungen. [2]) R. SIGNER und H. GROSS, Helv. chim. Acta **17** (1934) 726; G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27; **46** (1940) 137.

Bei nicht ganz symmetrischen Kurven ist es vorteilhaft, als Halbwertsbreite die halbe Differenz der oberhalb und unterhalb von $P_{max}$ liegenden $P_{1/2}$-Werte ($P'_{1/2}$ und $P''_{1/2}$) zur Charakterisierung zu verwenden. Dann ist

$$m_{max} = \frac{0{,}938}{P'_{1/2} - P''_{1/2}}. \quad (15)$$

Im folgenden sollen die Funktionen (11) und (14) den Betrachtungen zugrunde gelegt werden. Theoretisch sind natürlich noch unendlich viele andere Funktionen vorhanden, mit Hilfe derer man mit mehr oder weniger großer Näherung die empirisch gefundenen Verteilungskurven wiedergeben kann. Um die Genauigkeit und die Fehlerquellen der Fraktioniermethode zur Ermittlung der Verteilungsfunktionen abzuschätzen, genügen indessen die hier verwendeten Funktionen. Andere als diese, die die gleiche Einheitlichkeit haben, lassen sich mit der gleichen Genauigkeit durch Fraktionierung ermitteln.

Von HOSEMANN[1]) sowie von KRAEMER[2]) wurden sehr anpassungsfähige Funktionen vorgeschlagen, durch die es möglich sein soll, sämtliche vorkommende Verteilungen mit ausreichender Genauigkeit wiederzugeben. Die vorgeschlagenen Funktionen sind in ihrem Kurvenbild denen von Gleichung (11) ähnlich, jedoch kann man durch sie nur sehr schlecht die Verteilungen von den in Abb. 3 dargestellten Cellulosen oder von Fraktionen wiedergeben (vgl. Abschnitt IV, V). Solche universelle Gleichungen erscheinen mir auch aus grundsätzlichen Erwägungen heraus nicht als sehr zweckmäßig. Mit der Aufstellung einer empirischen Kurve sind nicht alle Probleme, die mit der Verteilung zusammenhängen, gelöst, sondern das eigentliche Ziel der Untersuchung besteht darin, die Vorgänge aufzuklären, die zum Zustandekommen der in jedem einzelnen Fall gefundenen Verteilungskurve führen. Da ganz verschiedenartige Vorgänge an der Entstehung polymolekularer Stoffe beteiligt sind, muß man auch von vornherein mit verschiedenartigen Funktionen rechnen.

Es ist für manche Zwecke wertvoll, ein allgemein anwendbares Maß für die Uneinheitlichkeit eines polymolekularen Stoffes zu besitzen. Gäbe es eine Funktion, mit der man sämtliche vorkommenden Verteilungen erfassen könnte, so brauchte man nur einen Parameter dieser Funktion als Maß der Uneinheitlichkeit zu verwenden[3]). Da dieses jedoch aus den oben erwähnten Gründen nicht ohne weiteres

[1]) R. HOSEMANN, Z. Physik 113 (1939) 751. [2]) E. O. KRAEMER, loc. cit.
[3]) So macht es E. O. KRAEMER, loc. cit.

möglich ist, muß man ein vom speziellen Funktionstyp unabhängiges Maß einführen.

Es liegt nahe, das Verhältnis des viscosimetrischen zum mittleren Polymerisationsgrad als Maß der Uneinheitlichkeit zu verwenden (bzw. in der Ausdrucksweise KRAEMERS das Verhältnis des Gewichtsdurchschnitts zum Zahlendurchschnitt), da dieses mit wachsender Uneinheitlichkeit größer wird. Nach diesem Maßstab hätte ein einheitlicher Stoff die Uneinheitlichkeit Eins. Günstiger ist es, von diesem Quotienten noch die Zahl Eins abzuziehen, da dann ein einheitlicher Stoff die Uneinheitlichkeit Null erhält[1]). Die Uneinheitlichkeit ist dann

$$U = \frac{P_v}{P} - 1 \qquad (16a)$$

und nach Einsetzen von (9) und (10)

$$U = \int_0^\infty h(P)\,dP \int_0^\infty P^2 h(P)\,dP - 1. \qquad (16b)$$

Für Verteilungen, die Gleichung (11) gehorchen, ist, wie früher gezeigt wurde[2]),

$$U = 1/k. \qquad (17)$$

Für GAUSSsche Kurven gilt[3])

$$U = \frac{1}{2\pi\,(h_{max}\,P_{max}^2)^2}. \qquad (18)$$

Hierin ist $h_{max}$ das Maximum der Häufigkeitsverteilungsfunktion, das gegenüber dem der Massenverteilungsfunktion etwas in Richtung kleinerer Polymerisationsgrade verschoben ist. Diese Abweichung fällt allerdings nur ins Gewicht, wenn der Stoff sehr uneinheitlich ist. Ist die Uneinheitlichkeit nicht sehr groß (z. B. bei GAUSS-Kurven mit Halbwertsbreiten von $\pm 20\%$ und darunter), so kann man mit genügender Näherung setzen

$$m_{max} = h_{max}\,P_{max},$$

und erhält dann an Stelle von (18)

$$U = \frac{1}{2\pi\,(m_{max}\,P_{max})^2}. \qquad (19)$$

Ersetzt man hierin $m_{max}$ nach (15), so ergibt sich

$$U = 0{\cdot}181 \left(\frac{P'_{1/2} - P''_{1/2}}{P_{max}}\right)^2, \qquad (20)$$

wodurch eine Beziehung zwischen der nach (16) definierten Uneinheitlichkeit und der Halbwertsbreite hergestellt ist.

[1]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 25. [2]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 25. [3]) G. V. SCHULZ, Molekulargewichtsbestimmungen VII.

## IV. Theorie der Fraktionierung.

### a) Genaue Berechnung.

Zerlegt man einen Stoff in Fraktionen, um seine Verteilungsfunktion zu ermitteln, so muß die Fraktionierung folgende Bedingungen erfüllen:

1. Die Fraktionierung soll so scharf wie möglich sein, d. h. Nachbarfraktionen sollen sich so wenig wie möglich überschneiden.

2. Die Fraktionierung soll möglichst homogen sein, d. h. Nachbarfraktionen sollen sich nicht zu stark in ihrer Größe unterscheiden.

3. Die Fraktionen sollen sich über einen möglichst großen Bereich von Polymerisationsgraden erstrecken, denn man kann die Verteilungsfunktion ohne Extrapolation nur in dem Bereich ermitteln, der zwischen den mittleren Polymerisationsgraden der niedersten und der höchsten Fraktion liegt.

Um diesen Bedingungen möglichst nahezukommen, wurden folgende Verfahren angewandt. Kam es nur auf eine orientierende Messung an, so wurde jede Fraktion nur einmal gefällt. Es wurde hierbei so viel Lösungsmittel zugegeben, bis die erste Fraktion ausfiel. Nach deren Abtrennung wurde weiter Lösungsmittel zugegeben, bis die zweite Fraktion ausfiel usw. Nach dieser Methode ist die Fraktionierung nicht sehr wirksam. Sie liefert, wie die Berechnungen des nächsten Abschnittes zeigen — besonders bei Stoffen, die verhältnismäßig einheitlich sind —, nur den mittleren Teil der Verteilungskurve.

Eine schärfere Fraktionierung erreicht man, wenn man jede Fraktion zweimal ausfällt[1]). Das geschieht folgendermaßen. Man gibt wieder so viel Lösungsmittel zu, bis die erste Fraktion ausfällt. Diese löst man nach ihrer Abtrennung noch einmal auf und fällt einen Teil von ihr aus. Diese nun zweimal gefällte Fraktion sei als Fraktion I′ bezeichnet. Den Rest gibt man in die Masse zurück. Aus den so vereinigten Resten fällt man wieder eine oberste Fraktion aus, löst diese noch einmal und fällt dann aus ihr wiederum den obersten Teil aus. So erhält man Fraktion II′ usw. Bei dieser Art der Fraktionierung ergeben sich zwei Vorteile. Erstens erhält man für die Fraktion I′ einen wesentlich höheren Polymerisationsgrad, als wenn man nur einmal fraktioniert, so daß Bedingung (3) besser erfüllt ist.

---

[1]) G. V. Schulz, Molekulargewichtsbestimmungen I; G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 47.

Zweitens ist die Trennung sehr viel schärfer (Bedingung (1)). Im nächsten Abschnitt wird übrigens gezeigt, daß es im allgemeinen genügt, nur die obersten Fraktionen in dieser Weise zu fällen. Für die mittleren und untersten Fraktionen genügt eine einfache Fällung.

Vielfach werden Fraktionierungen in der Weise ausgeführt, daß man den Stoff zunächst in wenige Hauptfraktionen zerlegt und jede von diesen noch einmal in Unterfraktionen aufteilt. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß sie es erlaubt, einen Stoff in kürzerer Zeit durchzufraktionieren als mit der von uns angewandten Methode (wir brauchten bei sehr uneinheitlichen Stoffen 2 bis 3 Wochen). Jedoch hat die Methode den Nachteil, daß die mit ihr gewonnenen Fraktionen sehr unübersichtlich zusammenhängen, so daß man nur ein sehr ungenaues Bild der Verteilungsfunktion erhält.

Um im folgenden die Zusammensetzung von Fraktionen zu berechnen, soll von der Massenverteilungsfunktion ausgegangen werden. Die Ableitungen fußen auf einer vorangegangenen Arbeit, in der die Grundlagen der Fraktionierung untersucht wurden[1]).

Sei in dem zu untersuchenden Stoff $m_{P(O)}$ g vom Polymerisationsgrad $P$ in 1 g Ausgangssubstanz vorhanden. Durch Zugabe von Fällungsmittel wird eine erste Fraktion ausgeschieden. Dann sei die Menge vom Polymerisationsgrad $P$, die in diese Fraktion geht mit $m_{P(\mathrm{I})}$, der Rest mit $m_{P(R\mathrm{I})}$ bezeichnet. Es ist also

$$m_{P(O)} = m_{P(\mathrm{I})} + m_{P(R\mathrm{I})} = H(P). \tag{21}$$

$H(P)$ ist die Massenverteilungsfunktion der Ausgangssubstanz. Wie in der erwähnten vorangegangenen Arbeit nachgewiesen wurde, ist

$$m_{P(\mathrm{I})} = m_{P(O)} \frac{\vartheta_\mathrm{I}}{1+\vartheta_\mathrm{I}} = H(P) \frac{\vartheta_\mathrm{I}}{1+\vartheta_\mathrm{I}} \tag{22}$$

und

$$m_{P(R\mathrm{I})} = m_{P(O)} \frac{1}{1+\vartheta_\mathrm{I}} = H(P) \frac{1}{1+\vartheta_\mathrm{I}}, \tag{23}$$

wobei

$$\vartheta_\mathrm{I} = \frac{1}{\varphi} e^{P\varepsilon_t} \tag{24}$$

ist. Also auch $\vartheta_\mathrm{I}$ hängt vom Polymerisationsgrad ab.

Die Größe $\varepsilon_t$ ist eine Funktion der Temperatur und der Differenz der potentiellen Energie für 1 Grundmol der Substanz im Bodenkörper und in der Lösung. Sie hängt von der Menge des Fällungs-

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 137. Es sei noch erwähnt, daß den hier gegebenen Ableitungen die auf Grund von Löslichkeitsversuchen aufgestellte Näherungsgleichung zugrunde gelegt wurde. Vgl. G. V. Schulz und B. Jirgensons, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 105.

mittels ab, das sich in der Lösung befindet. Diese Abhängigkeit kann man in den meisten Fällen durch die lineare Beziehung

$$\varepsilon_t = k_1 + k_2 \gamma$$

wiedergeben, in der bei einer bestimmten Temperatur $k_1$ und $k_2$ Konstanten und $\gamma$ die Konzentration des Fällungsmittels in der Lösung sind. Ferner ist

$$\varphi = \frac{\lambda v_2}{v_1}, \tag{25}$$

worin $v_2$ das Volumen der Lösung, $v_1$ das des Niederschlages und $\lambda$ ein empirischer Aktivitätsfaktor in der Größenordnung 1 bis $10^2$ ist. Fällt man aus 1%igen Lösungen aus, so ist $v_2/v_1$ in der Größenordnung $10^2$, also $\varphi$ in der Größenordnung $10^2$ bis $10^4$. Bei Konzentrationen von etwa 0·1% nimmt $\varphi$ um etwa eine Größenordnung zu, da $v_1$, wie Versuche ergaben, von der Konzentration in der Lösung weitgehend unabhängig ist. Der Aktivitätsfaktor $\lambda$ hängt nicht vom Polymerisationsgrad, sondern hauptsächlich von der Menge des Fällungsmittels ab, ist also bei der Herstellung einer Fraktion für alle Polymerisationsgrade gleich.

Die Größen $\varepsilon_t$ und $\varphi$ stehen in engem Zusammenhang mit dem Polymerisationsgrad $P^*$, bei dem im Mittel die Trennung stattfindet[1]:

$$\varepsilon_t = \frac{\ln \varphi}{P^*}. \tag{26}$$

Diese Beziehung wird bei den Berechnungen des nächsten Abschnittes gebraucht werden.

Wie oben beschrieben, gewinnt man die zweite Fraktion dadurch, daß man aus dem Rest der ersten Fraktion durch Zugabe von weiterem Fällungsmittel wieder eine Fraktion ausfällt. In dieser Fraktion ist die Menge vom Polymerisationsgrad $P$ offenbar

$$m_{P(\mathrm{II})} = m_{P(R\mathrm{I})} \frac{\vartheta_{\mathrm{II}}}{1 + \vartheta_{\mathrm{II}}}, \tag{27}$$

wobei analog zu (24)

$$\vartheta_{\mathrm{II}} = \frac{1}{\varphi_{\mathrm{II}}} e^{P \varepsilon_{t(\mathrm{II})}}$$

ist. Aus (23) und (27) folgt

$$m_{P(\mathrm{II})} = H(P) \frac{1}{1 + \vartheta_{\mathrm{I}}} \frac{\vartheta_{\mathrm{II}}}{1 + \vartheta_{\mathrm{II}}}. \tag{28}$$

Andererseits gilt für den Rest der zweiten Fraktion

$$m_{P(R\mathrm{II})} = H(P) \frac{1}{1 + \vartheta_{\mathrm{I}}} \frac{1}{1 + \vartheta_{\mathrm{II}}}. \tag{29}$$

[1]) Dieser Polymerisationsgrad wird im Verhältnis 1:1 aufgeteilt. Daher gehen die höheren Polymerisationsgrade vorwiegend in die ausgefällte Fraktion, die niederen vorwiegend in den in Lösung bleibenden Rest.

In Fortführung dieser Überlegungen gilt für die dritte Fraktion

$$m_{P(\mathrm{III})} = H(P)\,\frac{1}{1+\vartheta_{\mathrm{I}}}\,\frac{1}{1+\vartheta_{\mathrm{II}}}\,\frac{\vartheta_{\mathrm{III}}}{1+\vartheta_{\mathrm{III}}} \tag{30}$$

usw. So kann man durch fortgesetzte Multiplikation der ursprünglichen Verteilungsfunktion mit den Faktoren $1/(1+\vartheta)$ bzw. $\vartheta/(1+\vartheta)$ die Reihe der Fraktionen, in die man einen Stoff zerlegt, erhalten.

In den Abbildungen des nächsten Abschnittes sind derartige Fraktionierungen graphisch aufgetragen. Beispielsweise ist in Abb. 4 A die Zerlegung eines Stoffes, dessen Verteilung der von Abb. 2 (mit $k=2$) entspricht, in 8 Fraktionen dargestellt. Für die Berechnung von $\vartheta$ wurde $\varphi = 10^3$ gesetzt und $\varepsilon_t$ entsprechend (26) so gewählt, daß $P^*$ der Reihe nach die Werte 1200, 1000, 800, 600, 450, 300 und 200 annahm. Wie man sieht, überschneiden sich die Fraktionen ziemlich stark. Die Folgerungen hieraus werden im nächsten Abschnitt besprochen.

Fällt man in der oben beschriebenen Weise jede Fraktion zweimal, so kann man das in der hier benutzten Schreibweise folgendermaßen formulieren. Es ist die durch (22) dargestellte Verteilung der Fraktion I noch einmal mit einem entsprechenden Faktor zu multiplizieren:

$$m_{P(\mathrm{I}')} = H(P)\,\frac{\vartheta_{\mathrm{I}}}{1+\vartheta_{\mathrm{I}}}\,\frac{\vartheta'_{\mathrm{I}}}{1+\vartheta'_{\mathrm{I}}}, \tag{31}$$

worin jetzt $m_{P(\mathrm{I}')}$ die Menge vom Polymerisationsgrad $P$ ist, die in die zweimal gefällte Fraktion I′ geht, $\vartheta'$ das bei der zweiten Fällung angewandte Trennungsverhältnis.

Um die folgenden Rechnungen zu vereinfachen, sollen die Bedingungen so gewählt werden, daß $\vartheta$ und $\vartheta'$ bei der ersten und zweiten Fällung die gleichen Werte haben. Dann ist $\vartheta_{\mathrm{I}} = \vartheta'_{\mathrm{I}}$ und wir erhalten

$$m_{P(\mathrm{I}')} = H(P)\left(\frac{\vartheta_{\mathrm{I}}}{1+\vartheta_{\mathrm{I}}}\right)^2. \tag{32}$$

Der Rest hat dann die Verteilung

$$m_{P(R\mathrm{I}')} = H(P)\left[1-\left(\frac{\vartheta_{\mathrm{I}}}{1+\vartheta_{\mathrm{I}}}\right)^2\right]. \tag{33}$$

Für die zweite Fraktion gilt ganz entsprechend

$$m_{P(\mathrm{II}')} = m_{P(R\mathrm{I}')}\left(\frac{\vartheta_{\mathrm{II}}}{1+\vartheta_{\mathrm{II}}}\right)^2,$$

$$m_{P(\mathrm{II}')} = H(P)\left[1-\left(\frac{\vartheta_{\mathrm{I}}}{1+\vartheta_{\mathrm{I}}}\right)^2\right]\left(\frac{\vartheta_{\mathrm{II}}}{1+\vartheta_{\mathrm{II}}}\right)^2. \tag{34}$$

Allgemein gilt für die $N$-te Fraktion

$$m_{P(N')} = m_{P(RN'-1)}\left(\frac{\vartheta_N}{1+\vartheta_N}\right)^2. \tag{35}$$

Nach (31) bis (35) kann man sich die Verteilungskurven der Fraktionenreihe, in die ein Stoff durch je zweimalige Fällung zerlegt ist, ausrechnen. Abb. 4B zeigt die in dieser Weise ausgerechnete Fraktionierung des gleichen Polymerisates, das in Abb. 4A durch je einmalige Fällung zerlegt wurde. Die $\varepsilon_t$-Werte waren bei beiden Fraktionierungen die gleichen. Man sieht, daß sich bei zweimaliger Fällung die Fraktionen sehr viel weniger überschneiden, die Fraktionierung also wesentlich schärfer ist.

Um jetzt nachzuprüfen, mit welcher Genauigkeit aus einer derartigen Fraktionenreihe in der im Abschnitt II beschriebenen Weise die Verteilung des Ausgangsproduktes ermittelt werden kann, ist es nötig, für jede Fraktion den mittleren Polymerisationsgrad auszurechnen sowie ihren prozentualen Anteil am Ausgangsprodukt.

Den Mengenanteil $m_{\mathrm{I}}$ der ersten Fraktion erhält man durch Integration von (22) über sämtliche Polymerisationsgrade

$$m_{\mathrm{I}} = \int_0^\infty H(P) \frac{\vartheta_{\mathrm{I}}}{1+\vartheta_{\mathrm{I}}} \, dP. \tag{36}$$

Der Mengenanteil der zweiten Fraktion ist dann

$$m_{\mathrm{II}} = \int_0^\infty H(P) \frac{1}{1+\vartheta_{\mathrm{I}}} \frac{\vartheta_{\mathrm{II}}}{1+\vartheta_{\mathrm{II}}} \, dP \text{ usw.} \tag{37}$$

Um die Zahl der Mole zu erhalten, die in die erste Fraktion gehen, muß man von der Funktion $h$ ausgehen. Die Molzahl der ersten Fraktion ist

$$n_{\mathrm{I}} = \int_0^\infty h(P) \frac{\vartheta_{\mathrm{I}}}{1+\vartheta_{\mathrm{I}}} \, dP. \tag{38}$$

Der mittlere Polymerisationsgrad der ersten Fraktion ist entsprechend der im Abschnitt II gegebenen Definition[1])

$$\bar{P}_{\mathrm{I}} = \frac{m_{\mathrm{I}}}{n_{\mathrm{I}}} = \frac{\int_0^\infty H(P) \frac{\vartheta_{\mathrm{I}}}{1+\vartheta_{\mathrm{I}}} \, dP}{\int_0^\infty h(P) \frac{\vartheta_{\mathrm{I}}}{1+\vartheta_{\mathrm{I}}} \, dP}, \tag{39}$$

und entsprechende Ausdrücke gelten für die weiteren Fraktionen. Wird jede Fraktion durch zweimalige Fällung erhalten, so sind die Quotienten, die $\vartheta$ enthalten, entsprechend den Gleichungen (32) bis (35) ins Quadrat zu erheben.

[1]) Man beachte, daß die Funktion $h$ auf 1 Grundmol, jedoch $H$ auf 1 g bezogen ist.

**b) Näherungsverfahren.**

Die Gleichungen (36) bis (39) und noch mehr die für die weiteren Fraktionen abgeleiteten Gleichungen führen, wenn man die entsprechenden Ausdrücke für $h$, $H$ und $\vartheta$ einsetzt, bei der Integration zu außerordentlich komplizierten und schwer zu handhabenden Ausdrücken. Deshalb soll bei den Auswertungen im nächsten Abschnitt ein vereinfachtes halbgraphisches Verfahren angewandt werden. Wir gehen dabei von der Tatsache aus, daß die Molekulargewichtsverteilung in einer Fraktion mit guter Näherung als GAUSSsche Kurve aufgefaßt werden kann. In diesem Fall kann man den Polymerisationsgrad, bei dem die Kurve ihren Maximalwert hat, als mittleren Polymerisationsgrad ansehen[1]). Die Fläche der Kurven ist gleich dem Mengenanteil der Fraktion am Ausgangsprodukt, da die Funktion $H$ für das Ausgangsprodukt auf 1 g bezogen ist.

Auf Grund dieser Überlegung ergibt sich folgendes Verfahren. Die Verteilungsfunktionen der Fraktionen werden nach den Gleichungen (22), (28), (30) usw. ausgerechnet. Die Werte für $\varepsilon_t$ werden entsprechend (25) so gewählt, daß die Polymerisationsgrade $P^*$, bei denen im Mittel die Trennung stattfindet, so liegen, wie es bei einer experimentell ausgeführten Fraktionierung der Fall ist. Die in dieser Weise als Funktion des Polymerisationsgrades berechneten Werte für $m_{P(\mathrm{I})}$, $m_{P(\mathrm{II})}$ usw. werden dann graphisch aufgetragen. Hierbei ergeben sich Bilder, wie sie in den Abb. 4 bis 10 dargestellt sind.

Stellt man jede Fraktion durch zweimalige Fällung her, so sind an Stelle von (22) bis (30) die Gleichungen (32) bis (35) zu verwenden.

Der mittlere Polymerisationsgrad für jede Fraktion ergibt sich dann unmittelbar aus dem Maximum der für sie erhaltenen Kurve. Ihr Mengenanteil ist gleich der Fläche der Kurve. Diese kann ausplanimetriert werden, oder man zählt die Quadrate, die sie auf dem Koordinatenpapier bedeckt.

Unter der Voraussetzung, daß die Verteilungskurven von Fraktionen der GAUSSschen Gleichung gehorchen, kann man deren Fläche auch aus der Halbwertsbreite und dem Maximalwert ihrer Verteilungskurve berechnen. Analog zu (14) gilt unter obiger Voraussetzung für eine Fraktion

$$dm_F = m_{F_{\max}} e^{-\pi q^2 (P - P_{\max})^2} dP. \qquad (40)$$

[1]) Dieses gilt genau nur für die Häufigkeitsverteilungsfunktion, wenn diese der GAUSS-Gleichung gehorcht (vgl. Molekulargewichtsbestimmungen I). Bei nicht sehr uneinheitlichen Stoffen, wie es bei diesen Fraktionen der Fall ist, liegen jedoch die Maxima der $H$- und der $h$-Funktion sehr nahe bei demselben Polymerisationsgrad.

wobei $dm_F$ die Masse mit Polymerisationsgraden zwischen $P$ und $P+dP$ in der Fraktion und $m_{F_{\max}}$ der aus der graphischen Darstellung (vgl. Abb. 4 bis 10) abzulesende Maximalwert der Funktion ist. Ferner ist zufolge der gleichen Ableitung wie für Gleichung (15)

$$q = \frac{0{\cdot}938}{P'_{1/2} - P''_{1/2}}.$$

Wäre die gesamte Masse der Fraktion $m_F = 1$, so wäre entsprechend (14) $q = m_{F_{\max}}$. Da jedoch $m_F < 1$ ist, so ist $m_{F_{\max}} < q$. Dann ist

$$m_F = \frac{m_{F_{\max}}}{q} = 1{\cdot}065\, m_{F_{\max}} (P'_{1/2} - P''_{1/2}). \quad (41)$$

Bestimmt man also die Höhe des Maximums und die Halbwertsbreite der graphisch aufgetragenen Verteilungskurve für eine Fraktion, so kann man nach (41) deren Mengenanteil am Ausgangsprodukt berechnen.

Voraussetzung für dieses Verfahren ist allerdings, daß die Verteilung der Fraktion, deren Mengenanteil man ermitteln will, durch eine Gauss-Kurve gut genug approximiert wird. Hierfür hat man nun eine Kontrolle an der Hand, da die Summe aller Fraktionen gleich Eins sein muß. Findet man von diesem Wert stärkere Abweichungen, so ist das Verfahren nicht anwendbar, und man muß den Flächeninhalt der Kurven auf anderem Wege ermitteln. Sind die Abweichungen gering, so kann man als Korrektur sämtliche Fraktionen mit einem gleichen Faktor multiplizieren, derart, daß als Summe der Fraktionen der Wert Eins herauskommt.

Nach diesem Verfahren ist die Berechnung der im nächsten Abschnitt untersuchten Beispiele vorgenommen worden.

## V. Durchrechnung einiger Beispiele.

### a) Stoffe mit hoher Uneinheitlichkeit (Gleichung (11)).

Stark uneinheitliche Stoffe haben nach den bisherigen Versuchsergebnissen im allgemeinen Verteilungen, die durch Gleichung (11) gut wiedergegeben werden können, wobei die Uneinheitlichkeit mit wachsendem $k$ nach (17) abnimmt (vgl. auch Abb. 2). Zur Abschätzung der Genauigkeit der Fällungsmethode wird nachfolgend die Fraktionierung einer solchen Verteilung nach dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Verfahren durchgerechnet. Als mittleren Polymerisationsgrad nehmen wir $\bar{P} = 500$ an; ferner sei $k = 2$[1]). In diesem

[1]) Solche Verteilungen wurden an Polymerisaten von Polystyrol gefunden. Vgl. G. V. Schulz und A. Dinglinger, loc. cit.

Fall ist $\alpha = 0{\cdot}996$. Stoffe mit dem gleichen Verteilungstypus und anderem mittleren Polymerisationsgrad lassen sich genau so gut fraktionieren, da die relative Trennbarkeit nicht vom Polymerisationsgrad abhängt, wie in einer vorangegangenen Arbeit gezeigt wurde[1]). Für Stoffe mit anderer Verteilungsfunktion aber gleicher Uneinheitlichkeit läßt sich die Verteilungsfunktion mit der gleichen Genauigkeit ermitteln, da die hier behandelte Methode nicht an eine bestimmte Verteilung im Ausgangsstoff gebunden ist.

In Abb. 4A und B stellt die oberste Kurve die Ausgangsfunktion dar, die der Gleichung

$$m_P = -\frac{1}{2}\,\alpha^P P^2 \ln^3 \alpha, \tag{42}$$

gehorcht. Diese wird in 8 Fraktionen zerlegt, deren Daten in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Die Fraktionen sind nach steigenden Polymerisationsgraden mit arabischen Ziffern durchnumeriert. Die römischen Ziffern geben die Reihenfolge der Fraktionierung an[2]). In der zweiten Spalte stehen die Polymerisationsgrade $P^*$, bei denen im Mittel die Trennung stattfindet. Diese wurden so gelegt, wie es auch etwa bei einer experimentell durchgeführten Fraktionierung der Fall sein würde. Aus $P^*$ ergeben sich nach (26) die $\varepsilon_t$-Werte, die in (24) eingesetzt die $\vartheta$-Werte liefern, mit Hilfe derer nach (22) bis (30) die Verteilungen der Fraktionen ausgerechnet werden können. Für $\varphi$ wurde $10^3$ gesetzt (vgl. Abschnitt IV)[3]). Die Rechnung wurde bei jeder Fraktion für so viel $P$-Werte durchgeführt, daß ihre Verteilungskurve genau gezeichnet werden konnte. Diese Kurven sind mit römischen Ziffern in Abb. 4A durchnumeriert. Die gestrichelten Kurven geben die Verteilung in dem jeweils nach der Abtrennung der Fraktion übrigbleibendem Rest wieder.

In Tabelle 2b und Abb. 4B ist die Fraktionierung so durchgeführt, daß jede Fraktion zweimal gefällt wurde. Hierbei wurde nach den Gleichungen (32) bis (35) gerechnet. Ein Vergleich der Abb. 4A und 4B zeigt, daß bei zweimaliger Fraktionierung die Trennung schärfer ist, so daß sich die Fraktionen weniger stark überschneiden.

---

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 137. [2]) Bei fraktionierter Lösung würde die Numerierung mit römischen Ziffern in entgegengesetzter Richtung laufen. [3]) Es wurde noch die gleiche Rechnung für $\varphi = 10^2$ durchgeführt. Das Resultat war hierbei fast genau dasselbe wie mit $\varphi = 10^3$, so daß die Einzelheiten dieser Berechnung hier nicht mitgeteilt zu werden brauchen.

Tabelle 2. **Zerlegung einer Verteilung nach Gleichung (42) in 8 Fraktionen.** (Vgl. Abb. 4.)

| Fraktion | $P^*$ | $\overline{P}_F$ | $P'_{1/2} - P''_{1/2}$ | $m_{F_{max}} \cdot 10^3$ | $m_F \cdot 10^2$ nach (41) | korr. | Summe | I $(P)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| a) Einmal gefällt | | | | | | | | |
| 1 *R* VII | — | 180 | 165 | 0·25 | 4·4 | 4·65 | 4·65 | 0·0235 |
| 2 VII | 200 | 255 | 150 | 0·44 | 7·1 | 7·45 | 12·1 | 0·0840 |
| 3 VI | 300 | 380 | 205 | 0·57 | 12·5 | 13·1 | 25·2 | 0·1865 |
| 4 V | 450 | 510 | 255 | 0·515 | 14·0 | 14·7 | 39·9 | 0·3255 |
| 5 IV | 600 | 660 | 345 | 0·45 | 16·6 | 17·4 | 57·3 | 0·486 |
| 6 III | 800 | 830 | 430 | 0·31 | 13·3 | 14·0 | 71·3 | 0·643 |
| 7 II | 1000 | 1025 | 555 | 0·225 | 12·5 | 13·1 | 84·4 | 0·7785 |
| 8 I | 1200 | 1230 | 710 | 0·195 | 14·8 | 15·6 | 100·0 | 0·922<br>0·844 |
| | | | | Summe: | 95·2 | 100·0 | | |
| b) Zweimal gefällt | | | | | | | | |
| 1 *R* VII′ | — | 190 | 150 | 0·38 | 6·1 | 6·4 | 6·4 | 0·032 |
| 2 VII′ | 200 | 300 | 125 | 0·64 | 8·55 | 9·0 | 15·4 | 0·109 |
| 3 VI′ | 300 | 420 | 190 | 0·805 | 16·35 | 17·2 | 32·6 | 6·240 |
| 4 V′ | 450 | 585 | 240 | 0·65 | 16·7 | 17·6 | 50·2 | 0·414 |
| 5 IV′ | 600 | 755 | 310 | 0·53 | 17·6 | 18·5 | 68·7 | 0·5945 |
| 6 III′ | 800 | 955 | 385 | 0·31 | 12·8 | 13·5 | 82·2 | 0·7545 |
| 7 II′ | 1000 | 1140 | 440 | 0·195 | 9·2 | 9·7 | 91·9 | 0·8705 |
| 8 I′ | 1200 | 1370 | 550 | 0·13 | 7·7 | 8·1 | 100·0 | 0·9505<br>0·919 |
| | | | | Summe: | 95·0 | 100·0 | | |

In der dritten bis neunten Spalte der Tabelle 2 sind die Daten enthalten, die dazu dienen, aus den Fraktionen die Verteilungsfunktionen wieder zusammenzusetzen. Die dritte Spalte gibt den mittleren Polymerisationsgrad $\overline{P}_F$ jeder Fraktion an, der aus dem Maximum entnommen ist. In der fünften und sechsten Spalte stehen die ebenfalls aus den aufgezeichneten Kurven entnommenen Zahlen, aus denen nach (41) der Massenanteil $m_F$ der Fraktionen berechnet wird (Spalte 6). Addiert man die Massenanteile, so muß der Wert Eins herauskommen, was wegen des Näherungscharakters von (41) nicht genau zutrifft. Die Näherung ist jedoch, wie man erkennt, befriedigend, so daß die Werte nur um etwa 5 % korrigiert werden müssen (Spalte 7). Den zu jeder Fraktion gehörenden Wert der Integralfunktion I $(P)$ erhält man, indem man zu der Summe der Massenanteile der niederen Fraktionen den halben Massenanteil dieser Fraktion hinzuaddiert (vgl. Abschnitt II, S. 161). Die Werte von I $(P)$ sind in der letzten Spalte eingetragen.

Kurve I in Abb. 4C stellt die integrale Verteilungsfunktion dar. Die ausgezogene Linie ist die berechnete Funktion, die durch Integration von (42) vom Polymerisationsgrad 0 bis $P$ als Funktion von $P$ erhalten wird. Die eingetragenen Punkte sind die aus der Fraktioniertabelle entnommenen Werte. Hätte die Fraktioniermethode keine systematischen Fehler, so müßten diese Punkte auf der ausgezogenen Linie liegen. Es zeigt sich nun, daß gewisse, wenn auch geringe Abweichungen vorhanden sind. Besonders am oberen Ende der Kurve liegt eine systematische Abweichung vor.

Eine Betrachtung der Abbildung zeigt unmittelbar die Ursache dieser Abweichung. Bei der Auswertung wurde angenommen, daß die Massenanteile aller Polymerisationsgrade, die größer als der mittlere Polymerisationsgrad einer Fraktion sind, in den höheren Fraktionen liegen bzw. in der „oberen" Hälfte dieser Fraktion. Sehen wir uns nun etwa Fraktion I′ in Abb. 4B an, so zeigt sich, daß ein beträchtlicher Anteil der Polymerisationsgrade, die höher als 1370 (dem

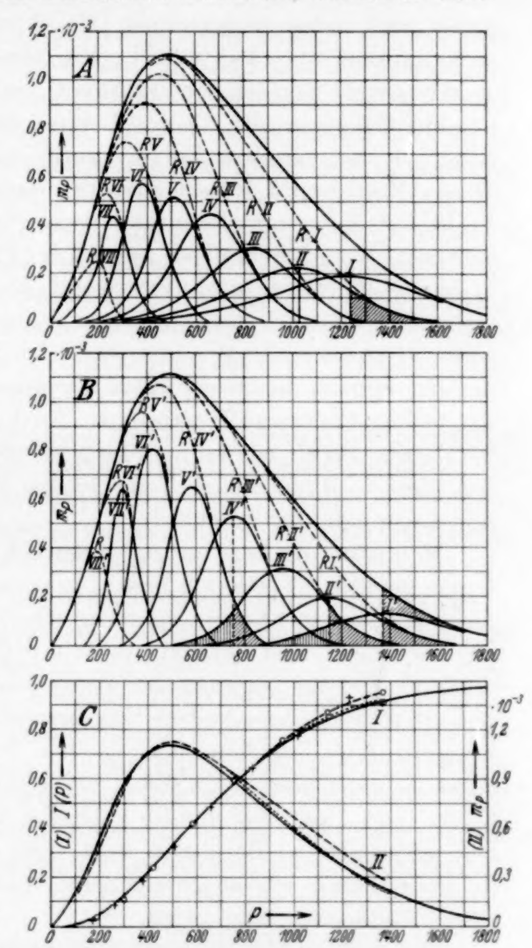



Abb. 4. Fraktionierung eines Stoffes mit einer Verteilung nach Gleichung (11). $A$ Jede Fraktion einmal gefällt; $B$ Jede Fraktion zweimal gefällt; $C$ Ermittlung der Verteilungsfunktion aus den Fraktionen.
——— berechnet nach Gleichung (11),
- - - - - ermittelt durch zweimalige Fällung,
·········· Korrektur von Fraktion I′ berücksichtigt.
+ einmal gefällt, ○ zweimal gefällt,
⊗ Korrektur für Fraktion I′ (vgl. Tabelle 2).

mittleren Polymerisationsgrad der Fraktion I') sind, in die Fraktion II' gehen. Dieser in der Abbildung schräg gestrichelte Massenanteil wird daher so gerechnet, als ob er zu niedrigeren Polymerisationsgraden als 1370 gehört. Ein ähnlicher, wenn auch weniger starker Effekt tritt bei der Fraktion II' auf. Die Fraktion III' enthält nämlich Massenanteile, die von Polymerisationsgraden herrühren, die höher als der mittlere Polymerisationsgrad der Fraktion II' sind. Dieser Effekt wird jedoch zum Teil dadurch ausgeglichen, daß die Fraktion I' Massenanteile enthält, deren Polymerisationsgrad niedriger als der mittlere Polymerisationsgrad der Fraktion II' sind. Diese sind in der Abbildung senkrecht gestrichelt. Diese Fehler heben sich gegenseitig auf, wenn die senkrecht und die schräg gestrichelten Flächen einander gleich sind. Wie man sieht, ist dies immer stärker der Fall, je mehr man zu den in der Mitte liegenden Fraktionen übergeht. Als Beispiel ist Fraktion IV' angeführt. Auch bei der niedersten Fraktion RVII bzw. RVII' ist der hierdurch hervorgerufene Fehler gering, da sich diese in ihrem linken Teil sehr eng an die Verteilungskurve des Ausgangsproduktes anschließt.

Man kann die Auswertung wesentlich verbessern, indem man die zuerst gefällte Fraktion I bzw. I' anders behandelt als bisher angegeben. Eine recht gute Näherung erhält man, wenn man annimmt, daß die Masse aller oberhalb ihres mittleren Polymerisationsgrades liegenden Polymerisationsgrade gleich dem Massenanteil dieser Fraktion ist (anstatt ihres halben Massenanteils). Der Wert von $\mathrm{I}(P)$ ist dann für diese Fraktion gleich $1-m_{\mathrm{I}}$. Dieser Punkt ist in Abb. 4C durch $\otimes$ bezeichnet. Man sieht, daß er sehr gut auf der theoretischen Kurve liegt. Auch bei den im nächsten Abschnitt durchgerechneten sehr andersartigen Beispielen zeigt sich, daß bei dieser korrigierten Rechnungsweise ein ausgezeichneter Anschluß an die theoretische Verteilungskurve erzielt wird.

Kurve II in Abb. 4C gibt die Massenverteilungsfunktion wieder. Die ausgezogene Linie ist die theoretische Kurve nach Gleichung (42). Die gestrichelte Linie ist durch graphische Differentiation (Bestimmung der Neigung) der aus den Fraktionen zusammengesetzten Integralfunktion ohne Korrektur für Fraktion I' erhalten. Bei der punktierten Linie ist die Korrektur berücksichtigt. Es zeigt sich, daß bei der letzterwähnten Methode die Annäherung der Massenverteilungsfunktion an die theoretische Kurve sehr gut ist. Die Fraktioniermethode enthält also keine systematischen Fehler, wenn

sie auf Verteilungen von der besprochenen Uneinheitlichkeit angewandt wird.

Von Interesse ist ein Vergleich der bei einmaliger und bei zweimaliger Fällung erzielten Ergebnisse. Es zeigt sich bei Betrachtung von Abb. 4C, daß im mittleren Teil der Integralfunktion der Unterschied außerordentlich gering ist. Bereits bei einmaliger Fällung ist der Anschluß an die theoretische Kurve so gut, daß die Verbesserung, die bei zweimaliger Fällung eintritt, kaum noch Bedeutung hat. Nur im oberen Teil der Kurve ist die Annäherung bei zweimaliger Fällung besser, und vor allem: man kann die Verteilung bis zu höheren Polymerisationsgraden hin ermitteln. Daraus ergibt sich als günstigste Methode, daß man die oberste Fraktion, bzw. die 2 bis 3 obersten Fraktionen, durch zweimalige Fällung herstellt, die weiteren Fraktionen jedoch nur einmal fällt.

Im vorliegenden Beispiel kann man auf Grund der Fraktionierung die Verteilungsfunktion im Bereich der Polymerisationsgrade 170 bis 1370 bestimmen. Damit erfaßt man etwa 95% der Masse dieses Produktes. Es ist ohne weiteres möglich, durch schärfere Fraktionierung diesen Bereich auszudehnen, wie z. B. die im Abschnitt II (Tabelle und Abb. 1) beschriebene experimentelle Fraktionierung zeigt.

Die vorangehend besprochene Verteilungskurve ist zufolge von Gleichung (17) verhältnismäßig uneinheitlich, da $k$ den niedrigen Wert 2 hat. Bei höherem $k$ werden die Verteilungen einheitlicher und nähern sich in ihrer Uneinheitlichkeit $U$ den im nächsten Abschnitt besprochenen Kurven. Da dort gezeigt wird, daß Verteilungen von der Uneinheitlichkeit 0·06 noch mit großer Genauigkeit durch Fraktionierung ermittelt werden können, ist die Fraktioniermethode bei Verteilungen, die Gleichung (11) gehorchen, noch bis mindestens $k = 15$ anwendbar.

### b) Stoffe von mittlerer Uneinheitlichkeit (Gausssche Kurven).

Für die Diskussion von Verteilungskurven mittlerer Uneinheitlichkeit sollen im folgenden Gausssche Kurven (14) verwendet werden. Ebenso wie bei den im vorigen Abschnitt behandelten Verteilungen sind die Resultate unabhängig davon, wie groß der mittlere Polymerisationsgrad ist. Verteilungen, die durch andere Gleichungen zu beschreiben sind, lassen sich mit der gleichen Genauigkeit ermitteln, wenn ihre Uneinheitlichkeit dieselbe Größe hat wie die der beschriebenen Gauss-Kurven.

Aus einer größeren Anzahl von Rechnungen seien im folgenden nur zwei Gruppen herausgegriffen, die an Gauss-Kurven mit einer Halbwertsbreite von $\pm 30\%$ und $\pm 20\%$ durchgeführt wurden, da bei Kurven von dieser Einheitlichkeit die Grenze liegt, bei der die Fraktioniermethode noch zu genauen Ergebnissen führt. Die Uneinheitlichkeit nach (20) ist in diesen Fällen $U = 0{\cdot}065$ bzw. $0{\cdot}029$.

Die Fraktionierung einer Verteilung mit der Halbwertsbreite von $\pm 30\%$ ist in Abb. 5 dargestellt. Als mittlerer Polymerisationsgrad wurde $P = 1000$ gesetzt. Die Fraktionierung wurde so vorgenommen, daß als $P^*$ einmal der mittlere Polymerisationsgrad und weiter die beiden Polymerisationsgrade gesetzt wurden, bei denen $H$ den halben Wert des Maximums einnimmt. Hierdurch werden 4 Fraktionen erhalten, deren Daten in Tabelle 3 zusammengestellt sind[1]). Für $\varphi$ wurde $10^3$ gesetzt. Abb. 5A und Tabelle 3a zeigen das Ergebnis bei einmaliger Fällung; Abb. 5B und Tabelle 3b bei zweimaliger Fällung.

Tabelle 3. Zerlegung einer Gaussschen Verteilung mit der Halbwertsbreite $\pm 30\%$ in 4 Fraktionen (vgl. Abb. 5).

| Fraktion | | $P^*$ | $\overline{P}_F$ | $P'_{1/2} - P''_{1/2}$ | $m_{F_{max}} \cdot 10^3$ | $m_F \cdot 10^2$ nach (41) | korr. | Summe | I ($P$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | a) Einmal gefällt | | | | | |
| 1 | *R* III | — | 660 | 365 | 0·35 | 13·7 | 14·0 | 14·0 | 0·070 |
| 2 | III | 700 | 895 | 355 | 0·76 | 28·8 | 29·3 | 43·3 | 0·286 |
| 3 | II | 1000 | 1080 | 425 | 0·71 | 32·3 | 32·8 | 76·1 | 0·597 |
| 4 | I | 1300 | 1220 | 510 | 0·43 | 23·5 | 23·9 | 100·0 | 0·8805<br>0·761 |
| | | | | | | Summe: 98·3 | 100·0 | | |
| | | | | b) Zweimal gefällt | | | | | |
| 1 | *R* III′ | — | 720 | 360 | 0·58 | 22·3 | 22·7 | 22·7 | 0·1135 |
| 2 | III′ | 700 | 975 | 350 | 1·06 | 39·8 | 40·5 | 63·2 | 0·4295 |
| 3 | II′ | 1000 | 1180 | 395 | 0·64 | 27·0 | 27·5 | 90·7 | 0·7695 |
| 4 | I′ | 1300 | 1335 | 430 | 0·20 | 9·2 | 9·3 | 100·0 | 0·9535<br>0·907 |
| | | | | | | Summe: 98·3 | 100·0 | | |

Bei diesen ziemlich einheitlichen Verteilungen liegen die Fraktionen naturgemäß dichter als bei den uneinheitlichen des vorigen

[1]) Es ist sowohl theoretisch als auch praktisch ohne weiteres möglich, einen solchen Stoff in mehr als 4 Fraktionen zu zerlegen. Hier soll besonders untersucht werden, wie genau der wichtigste mittlere Teil der Verteilungskurve bestimmt werden kann.

Abschnittes, und überschneiden sich deshalb auch stärker. Wieviel das bei der Auswertung ausmacht, zeigt Abb. 5C. Die integrale Verteilungsfunktion (ausgezogene Linie) wurde nach den Funktionstafeln von JAHNKE und EMDE[1]) berechnet. Man erkennt, daß eine kleine systematische Abweichung bei der durch Fraktionierung ermittelten Verteilungskurve auftritt. Auch hier wird die Auswertung am oberen Ende der Kurve wieder sehr stark verbessert, wenn für die oberste Fraktion die korrigierte Auswertung vorgenommen wird (Punkt ⊗, und der zweite Wert für $I(P)$ von Fraktion 4 in Tabelle 3). Die Abweichung der experimentellen von der theoretischen Kurve beträgt am Maximum etwa 3%, ist also ziemlich geringfügig. Sie liegt in der Richtung, daß die Verteilung etwas einheitlicher erscheint als sie tatsächlich ist.

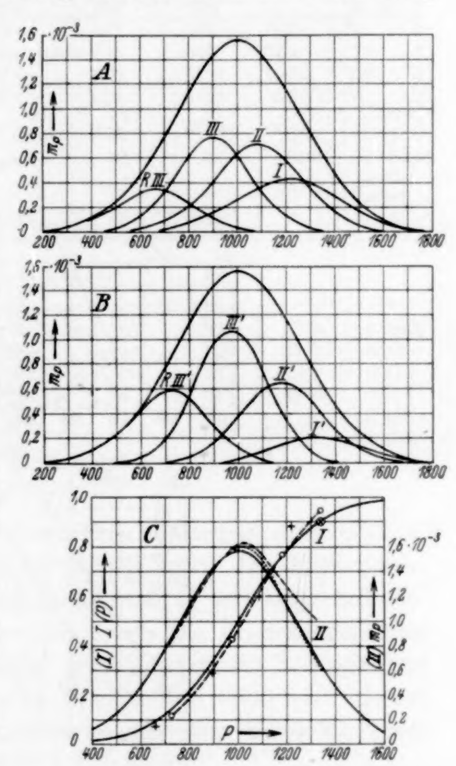



Abb. 5. Fraktionierung einer GAUSSschen Verteilung mit einer Halbwertsbreite von ±30% ($\varphi = 10^3$; vgl. Tabelle 3). Bezeichnungen wie in Abb. 4.

Bei zweifacher Fraktionierung tritt eine Verbesserung ein, die sich wieder nur im oberen Teil der Kurve bemerkbar macht. Es empfiehlt sich daher auch bei diesen einheitlicheren Verteilungen das Verfahren, die erste (bzw. die beiden ersten) Fraktionen zweimal, die übrigen nur einmal zu fällen. Der geringe systematische Fehler am Maximum der Kurve wird durch die Zahl der Fällungen nicht beeinflußt. Er hängt jedoch, wie noch am nächsten Beispiel gezeigt werden wird, vom Faktor $\varphi$ (Verdünnung) ab. Bei Fällung aus größerer Verdünnung wird der Fehler kleiner.

[1]) E. JAHNKE und F. EMDE, Funktionentafeln. Leipzig und Berlin 1938.

Tabelle 4. Zerlegung einer Gaussschen Verteilung mit der Halbwertsbreite ± 30% in 6 Fraktionen (zweimal gefällt; vgl. Abb. 6).

| Fraktion | $P^*$ | $\bar{P}_F$ | $P'_{1/2} - P''_{1/2}$ | $m_{F_{max}} \cdot 10^3$ | $m_F \cdot 10^2$ nach (41) | korr. | Summe | I ($P$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 *R* V' | — | 630 | 295 | 0·36 | 11·3 | 11·4 | 11·4 | 0·057 |
| 2 V' | 600 | 830 | 295 | 0·69 | 21·7 | 21·9 | 34·3 | 0·224 |
| 3 IV' | 800 | 990 | 315 | 0·79 | 26·6 | 26·9 | 60·2 | 0·478 |
| 4 III' | 1000 | 1135 | 360 | 0·55 | 21·2 | 21·5 | 81·7 | 0·709 |
| 5 II' | 1200 | 1275 | 410 | 0·28 | 12·3 | 12·4 | 94·1 | 0·879 |
| 6 I' | 1400 | 1370 | 455 | 0·12 | 5·8 | 5·9 | 100·0 | 0·970<br>0·941 |
| | | | | | Summe: 98·9 | 100·0 | | |

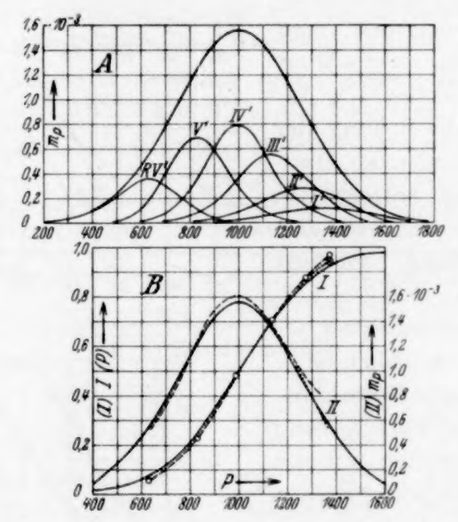



Abb. 6. Fraktionierung einer Gaussschen Verteilung mit einer Halbwertsbreite von ± 30%. Zerlegung in 6 Fraktionen ($\varphi = 10^3$; vgl. Tabelle 4). Bezeichnungen wie in Abb. 4.

Der Bereich der Kurve, der durch Fraktionierung ermittelt wird, wird naturgemäß um so größer, in je mehr Fraktionen man den Stoff zerlegt. In Tabelle 4 und Abb. 6 ist noch einmal ein Beispiel durchgerechnet, bei dem eine Zerlegung in 6 Fraktionen vorgenommen wurde. (Auch hier war $\varphi = 10^3$.) Hierbei bleibt die Genauigkeit, wie aus Abb. 6B zu erkennen ist, dieselbe, jedoch wird der durchgemessene Bereich beträchtlich erweitert. Es ist ohne grundsätzliche Schwierigkeiten möglich, den Bereich durch Zerlegung in noch mehr Fraktionen weiter zu vergrößern.

Tabelle 5.

Zerlegung einer GAUSSschen Verteilung mit der Halbwertsbreite $\pm 20\%$ in 4 bzw. 5 Fraktionen ($\varphi = 10^3$; vgl. Abb. 7).

| Fraktion | $P^*$ | $\bar{P}_F$ | $P'_{1/2} - P''_{1/2}$ | $m_{F_{max}} \cdot 10^3$ | $m_F \cdot 10^2$ nach (41) | $m_F \cdot 10^2$ korr. | Summe | I ($P$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | a) Einmal gefällt | | | | |
| 1 *R* III | — | 820 | 285 | 0·435 | 13·8 | 13·8 | 13·8 | 0·069 |
| 2 III | 800 | 940 | 285 | 0·86 | 26·2 | 26·3 | 40·1 | 0·2695 |
| 3 II | 1000 | 1045 | 320 | 0·95 | 32·5 | 32·7 | 72·8 | 0·5635 |
| 4 I | 1200 | 1115 | 352 | 0·72 | 27·1 | 27·2 | 100·0 | { 0·864<br>{ 0·728 |
| | | | | | Summe: 99·6 | 100·0 | | |
| | | | | b) Zweimal gefällt | | | | |
| 1 *R* III′ b | — | 800 | 270 | 0·63 | 18·2 | 17·9 | 17·9 | 0·0895 |
| 2 *R* III′ a | 800 | 900 | 250 | 0·44 | 11·8 | 11·6 | 29·5 | 0·237 |
| 3 III′ | 800 | 990 | 280 | 1·21 | 36·2 | 35·7 | 65·2 | 0·473 |
| 4 II′ | 1000 | 1095 | 300 | 0·77 | 24·7 | 24·4 | 89·6 | 0·774 |
| 5 I′ | 1200 | 1180 | 330 | 0·30 | 10·6 | 10·4 | 100·0 | { 0·948<br>{ 0·896 |
| | | | | | Summe: 101·5 | 100·0 | | |

In Tabelle 5 und Abb. 7 ist die Fraktionierung einer GAUSS-Kurve mit der Halbwertsbreite $\pm 20\%$ dargestellt. Die Einheitlichkeit eines solchen Stoffes ist bereits sehr groß ($U = 0{\cdot}029$). Sie entspricht etwa der Einheitlichkeit einer zwei- bis dreimal gefällten Fraktion. — Bei zweimaliger Fällung wird unter diesen Bedingungen die niederste Fraktion (R III′) sehr groß; sie wurde daher noch einmal in zwei Anteile (R III′a und R III′b) aufgeteilt. Es wurde auch hier wieder $\varphi = 10^3$ angenommen.

Aus Abb. 7C erkennt man, daß bei dieser schon sehr einheitlichen Verteilung der systematische Fehler unter den hier angewandten Versuchsbedingungen ziemlich groß ist. Er beträgt etwa 16% am Maximum der Kurve.

Eine sehr wesentliche Verbesserung erzielt man bei derartigen Verteilungen dadurch, daß man aus größerer Verdünnung ausfällt. Dem ist in Tabelle 6 und Abb. 8 dadurch Rechnung getragen, daß $\varphi = 10^4$ gesetzt wurde. Auf diese Weise wird, wie man aus der Abbildung erkennt, der Fehler auf 9% am Maximum herabgesetzt. Für viele Zwecke wird eine solche Genauigkeit ausreichend sein.

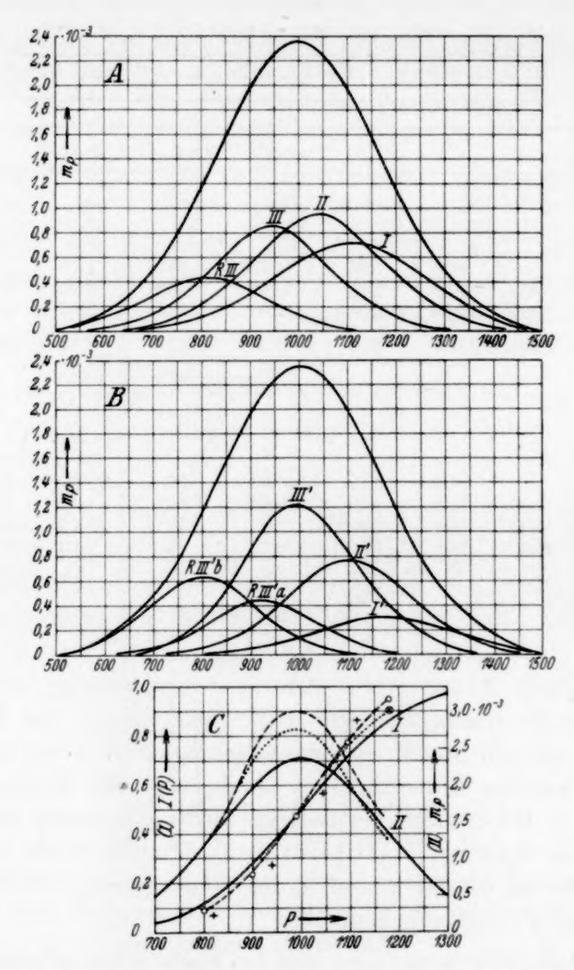



Abb. 7. Fraktionierung einer Gaussschen Verteilung mit einer Halbwertsbreite von $\pm 20\%$ ($\varphi = 10^3$; vgl. Tabelle 5).

Bezeichnungen wie in Abb. 4.

Um eine gegebene Verteilung besser beurteilen zu können, wäre es wertvoll, sich Kenntnis über den Faktor $\varphi$ zu beschaffen. Dies ist dann möglich, wenn man bei dem zu fraktionierenden Stoff die Abhängigkeit der Fällbarkeit vom Polymerisationsgrad und der Konzentration bestimmt. Derartige Messungen sind in vorangegangenen

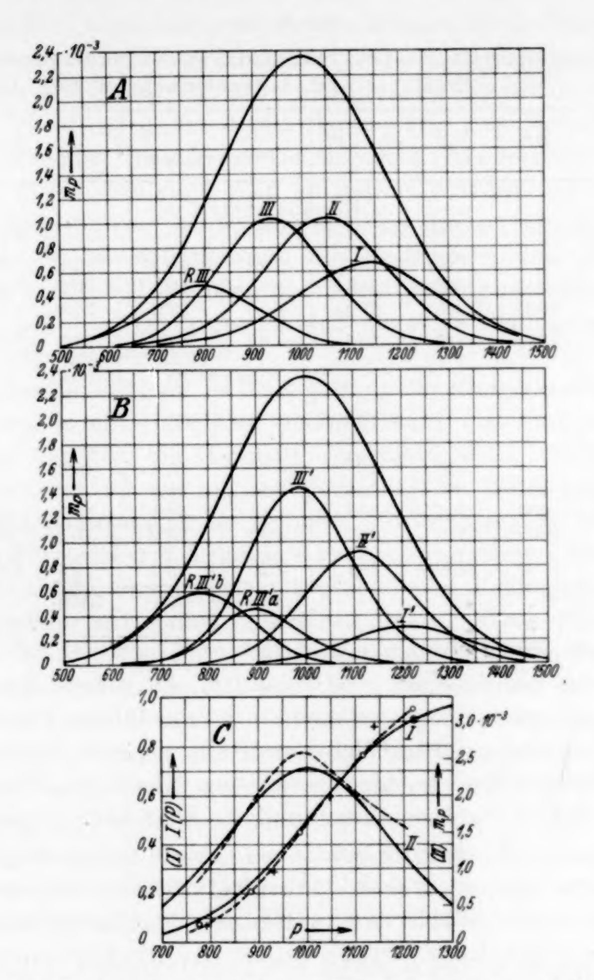



Abb. 8. Fraktionierung einer GAUSSschen Verteilung mit einer Halbwertsbreite von $\pm$ 20% ($q = 10^4$; vgl. Tabelle 6).

Bezeichnungen wie in Abb. 4.

Arbeiten beschrieben worden[1]). Es ergibt sich aus den dort mitgeteilten Messungen, daß bei Nitrocellulosen, wenn man sie aus 1%igen Lösungen in Aceton durch Zusatz von Wasser ausfällt,

[1]) Vgl. besonders G. V. SCHULZ und B. JIRGENSONS, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 105.

Tabelle 6.

Zerlegung einer GAUSSschen Verteilung mit einer Halbwertsbreite von ± 20% in 4 bzw. 5 Fraktionen ($\varphi = 10^4$).

| Fraktion | $P^*$ | $\bar{P}_F$ | $P'_{1/2} - P''_{1/2}$ | $m_{F_{max}} \cdot 10^3$ | $m_F \cdot 10^2$ nach (41) | $m_F \cdot 10^2$ korr. | Summe | I ($P$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| a) Einmal gefällt | | | | | | | | |
| 1 *R* III | — | 790 | 255 | 0·49 | 13·4 | 13·6 | 13·6 | 0·068 |
| 2 III | 800 | 930 | 265 | 1·03 | 29·1 | 29·5 | 43·1 | 0·284 |
| 3 II | 1000 | 1045 | 290 | 1·04 | 32·2 | 32·6 | 75·7 | 0·594 |
| 4 I | 1200 | 1140 | 335 | 0·67 | 24·0 | 24·3 | 100·0 | 0·879<br>0·757 |
| | | | | Summe: | 98·7 | 100·0 | | |
| b) Zweimal gefällt | | | | | | | | |
| 1 *R* III′ b | — | 775 | 260 | 0·56 | 15·5 | 15·6 | 15·6 | 0·078 |
| 2 *R* III′ a | 800 | 885 | 200 | 0·45 | 9·7 | 9·8 | 25·4 | 0·205 |
| 3 III′ | 800 | 985 | 250 | 1·44 | 38·4 | 38·8 | 64·2 | 0·448 |
| 4 II′ | 1000 | 1115 | 267 | 0·92 | 26·2 | 26·3 | 90·5 | 0·774 |
| 5 I′ | 1200 | 1220 | 303 | 0·29 | 9·4 | 9·5 | 100·0 | 0·952<br>0·905 |
| | | | | Summe: | 99·2 | 100·0 | | |

$\varphi = 10^4$ ist. Für Polystyrole und Metacrylsäureester ist unter entsprechenden Bedingungen $\varphi = 10^2$ bis $10^3$. Auf Grund der Kenntnis von $\varphi$ kann man eine experimentell durchgeführte Fraktionierung nachrechnen und auf diese Weise ermitteln, wie groß die Abweichung der experimentellen von der theoretischen Kurve ist. Danach kann man den Fehler durch eine nachträgliche Korrektur ausgleichen.

Aus den Rechnungen dieses Abschnittes ergibt sich, daß Verteilungen, deren Uneinheitlichkeit nicht kleiner ist, als es GAUSS-Kurven mit einer Halbwertsbreite von ± 30% entspricht ($U = 0·06$), durch die Fraktioniermethode mit sehr guter Genauigkeit ermittelt werden können. Bei einheitlicheren Stoffen treten systematische Fehler auf, die man jedoch bei Kenntnis des Faktors $\varphi$ rechnerisch korrigieren kann.

**c) Einheitliche Stoffe.**

Außer zur Bestimmung von Verteilungsfunktionen dient die Fraktioniermethode zur Untersuchung der Frage, ob ein gegebener Stoff molekular einheitlich oder polymolekular ist. Während sich aus den Berechnungen des vorigen Abschnittes ergab, daß Verteilungsfunktionen exakt nur bis zu Kurven mit Halbwertsbreiten

von $\pm 20$ bis 30% herab bestimmt werden können, ist die Fraktioniermethode zur Untersuchung der letzterwähnten qualitativen Fragestellung noch auf Stoffe von sehr viel größerer Einheitlichkeit anwendbar. Jedoch auch bei dieser Anwendung der Methode sind Grenzen zu erwarten. Diese hängen naturgemäß von zwei Bedingungen ab: erstens davon, wie stark man ein relativ einheitliches Gemisch auseinanderfraktionieren kann, und zweitens davon, wie gering die Unterschiede im Molekulargewicht der Fraktionen sind, die man mit der angewandten Molekulargewichtsbestimmungsmethode gerade noch erfassen kann. Im folgenden soll die erste Bedingung etwas genauer untersucht werden.

Es ist zweckmäßig, für die Nachprüfung der Einheitlichkeit eines Stoffes, diesen in eine möglichst große Anzahl von Fraktionen zu zerlegen, da dadurch die Aussicht vergrößert wird, verschiedene Komponenten, die sich nur um geringe Beträge im Molekulargewicht unterscheiden, voneinander zu trennen. So konnte z. B. E. Husemann[1]) das Polysaccharid Xylan in 8 Fraktionen zerlegen, von denen die ersten 6 im Molekulargewicht innerhalb der Fehlergrenzen der Molekulargewichtsbestimmung übereinstimmten. Diese Fraktionierung ist in Tabelle 7 wiedergegeben. Man kann aus dem Versuchsergebnis den Schluß ziehen, daß etwa 80% der Substanz ein einheitliches Molekulargewicht und eine Beimengung von etwa 20% (vielleicht ein Abbauprodukt) ein niedrigeres Molekulargewicht besitzt. Es wäre nun von großem Interesse, zu erfahren, wie groß die maximale Streuung der Molekulargewichte ist, die auf Grund eines solchen Fraktionierversuches in dem untersuchten Stoff noch vorhanden sein kann. Dieses ließe sich mit völliger Sicherheit nur beantworten, wenn die Fraktionierbedingungen, besonders die Größe des Faktors $\varphi$, genau

Tabelle 7. Fraktionierung von Xylan B aus Buchenholz.

| Fraktion | Menge % | Summe % | $\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|
| I | 5·8 | 5·8 | 0·080 | 163 |
| II | 10·9 | 16·7 | 0·079 | 161 |
| III | 7·8 | 24·5 | 0·079 | 161 |
| IV | 15·1 | 39·6 | 0·079 | 161 |
| V | 17·1 | 56·7 | 0·082 | 167 (?) |
| VI | 20·4 | 77·1 | 0·080 | 163 |
| VII | 18·0 | 95·1 | 0·050 | 102 |
| VIII | 4·9 | 100·0 | 0·030 | 61 |

[1]) E. Husemann, J. prakt. Chem. **155** (1940) 13; Tabelle 24.

bekannt wären. Das ist hier nicht der Fall. Die nachfolgend mitgeteilte Überlegung soll jedoch eine Abschätzung des Fehlers derartiger Versuche erleichtern.

Zu diesem Zweck wurde folgende Berechnung gemacht. Es wurden GAUSSsche Kurven zunehmender Einheitlichkeit in 2 Fraktionen zerlegt, wobei $P^*$ gleich dem Polymerisationsgrad des Maximums gesetzt wurde. Auf diese Weise entstehen 2 etwa gleich große Fraktionen, deren mittlere Molekulargewichte sich um so stärker unterscheiden, je uneinheitlicher das Ausgangsprodukt ist. Abb. 9 zeigt eine derartige Zerlegung einer GAUSS-Kurve mit der Halbwertsbreite $\pm 5\%$. In Tabelle 8 ist das Ergebnis für drei Ausgangsverteilungen zusammengestellt. Es wurde $\varphi = 10^4$ gesetzt; das entspricht im allgemeinen Konzentrationen von 0·1 bis 1% bei der Ausfällung. Als mittlerer Polymerisationsgrad der Ausgangsprodukte wurde wie im vorigen Abschnitt 1000 angenommen.

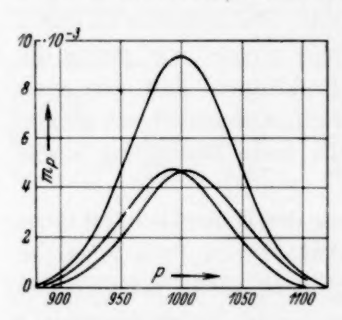



Abb. 9. Zerlegung einer GAUSSschen Verteilung mit der Halbwertsbreite $\pm 5\%$ in zwei gleichgroße Fraktionen ($\varphi = 10^4$; vgl. Tabelle 8).

Tabelle 8. Zerlegung relativ einheitlicher Verteilungen in 2 gleichgroße Fraktionen ($P = 1000$; $P^* = 1000$; $\varphi = 10^4$).

| Halbwertsbreite % | Mittlerer Polymerisationsgrad von Fraktion I | Mittlerer Polymerisationsgrad von Fraktion II | $\frac{\Delta P}{P} \cdot 10^2$ | Halbwertsbreite (in Prozent) der Fraktion I | Halbwertsbreite (in Prozent) der Fraktion II |
|---|---|---|---|---|---|
| ± 20 | 1090 | 910 | 18·0 | ± 14·8 | ± 17·2 |
| ± 10 | 1025 | 970 | 5·5 | ± 8·2 | ± 9·7 |
| ± 5 | 1005 | 992 | 1·3 | ± 4·93 | ± 4·8 |

Aus der zweiten bis vierten Spalte der Tabelle erkennt man, daß die Polymerisationsgrade der beiden Fraktionen bei zunehmender Einheitlichkeit des Stoffes unverhältnismäßig viel stärker zusammenrücken. Bei dem schon sehr einheitlichen Produkt mit der Halbwertsbreite $\pm 5\%$ unterscheiden sich die Polymerisationsgrade der beiden Fraktionen nur noch um 1·3%. Das liegt etwa an der gegenwärtigen Fehlergrenze der Molekulargewichtsbestimmungen. Nun ist es jedoch möglich, durch weitere Fraktionierung die Unterschiede wesentlich zu

vergrößern. Zerlegt man die erhaltenen Fraktionen noch einmal nach der gleichen Methode, so werden die Unterfraktionen sich wieder um den gleichen Betrag unterscheiden, da ihre Halbwertsbreite etwa gleich groß ist, wie die des Ausgangsstoffes. Man erhält dann also bereits einen Unterschied von etwa 2·6 %, der dann durch weitere Fraktionierung noch vergrößert werden kann. Aus diesem Beispiel ist erkennbar, daß polymolekulare Stoffe mit einer Halbwertsbreite von ± 5 % noch als solche erkannt werden können. Bei noch einheitlicheren Stoffen steigen die Schwierigkeiten dann sehr stark an[1]).

Die Grenze für die Erkennbarkeit der Polymolekularität ist letzten Endes, durch die Genauigkeit der Molekulargewichtsbestimmung festgelegt. Diese liegt bei osmotischen Präzisionsbestimmungen und den genauesten Messungen mit der Ultrazentrifuge gegenwärtig bei etwa 2 %. Zu größerer Genauigkeit läßt sich, besonders bei Vergleichsbestimmungen, die STAUDINGERsche Viscositätsmethode steigern[2]). Es sei jedoch bemerkt, daß durch eine physikalische Methode allein keine endgültige Entscheidung darüber getroffen werden kann, ob ein bestimmter Stoff vollständig einheitlich ist oder nicht, da die Fehlergrenzen durch Vervollkommnung der Methode zwar sehr weit eingeschränkt, aber nicht gleich Null gemacht werden können. Daher läßt es sich z. B. durch Messungen mit der Ultrazentrifuge nicht mit Sicherheit ermitteln, ob ein bestimmter Eiweißstoff aus Molekülen besteht, deren Größe vollständig übereinstimmt. Erst in Kombination mit chemischen Untersuchungen, aus denen man den Bauplan der Moleküle erkennt, kann diese Frage entschieden werden.

## VI. Schlußfolgerungen.

Aus den Rechnungen des letzten Abschnittes ergab sich, daß Verteilungen von Stoffen mit einer Uneinheitlichkeit, die größer als etwa 0·03 ist (GAUSS-Kurven mit einer Halbwertsbreite von mehr als 20 %), durch die Fraktioniermethode mit großer Genauigkeit ermittelt werden können. Bei einheitlicheren Stoffen treten bei der Ermittlung rasch zunehmende Schwierigkeiten auf. Jedoch ist in

[1]) Die Fehlergrenzen der Ultrazentrifuge bei der Bestimmung der Einheitlichkeit dürften in der gleichen Größenordnung liegen. Die Genauigkeit dieser Methode wird hauptsächlich durch die Diffusion des Stoffes und die Schwierigkeiten der vollständigen Konstanthaltung der Temperatur (zur Vermeidung thermischer Strömungen) begrenzt. — Vgl. THE SVEDBERG und K. O. PEDERSEN, loc. cit. [2]) Vgl. G. V. SCHULZ, Molekulargewichtsbestimmungen V.

diesem Gebiet die Methode immer noch geeignet, die Frage, ob ein Stoff molekular einheitlich oder polymolekular ist, zu beantworten. Diese qualitative Anwendung der Fraktioniermethode ist bei GAUSSschen Verteilungen bis zu Halbwertsbreiten von etwa $\pm 5\%$ leicht durchzuführen. Bei noch einheitlicheren Verteilungen wachsen auch hierbei die Schwierigkeiten stark an, und zwar ist die Grenze der Anwendbarkeit der Methode hauptsächlich durch die Genauigkeit der Molekulargewichtsbestimmungen festgelegt.

Es sei noch besprochen, unter welchen experimentellen Bedingungen die im vorigen Abschnitt ausgeführten Rechnungen am genauesten zutreffen werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Berechnung der Verteilungen in Fraktionen auf Grund von Versuchen über Löslichkeitsgleichgewichte durchgeführt wurden[1]). Daher besteht die Hauptbedingung für das Zutreffen der Rechnungen darin, daß man die Fraktionierung in der Weise vornimmt, daß sich ein ungestörtes Gleichgewicht ausbilden kann. Hierzu gehört es in erster Linie, daß man die Ausfällung bei konstanter Temperatur, also in einem Thermostaten vornimmt, ferner, daß die Ausbildung der neuen Phase langsam vor sich geht, so daß für die Ausbildung des Gleichgewichtes genügend Zeit vorhanden ist. Eine weitere Bedingung ist die, daß die Ausfällung in der Form der Abscheidung einer flüssigen Phase eintritt. In diesem Fall entsteht zunächst eine große Zahl mikroskopisch kleiner Tröpfchen, an deren Oberfläche besonders gute Austauschbedingungen für die Moleküle verschiedener Größe vorliegen, so daß keine Gelegenheit dafür vorhanden ist, daß — wie beim Kristallisationsprozeß — „falsche“ Moleküle mitgerissen werden.

Entsteht bei der Ausfällung keine flüssige Phase, so tritt eine außerordentliche Erschwerung der Fraktionierung ein, da sich dann keine eindeutigen Gleichgewichte zwischen dem Bodenkörper und der Lösung ausbilden können[2]). Man kann diese Schwierigkeiten oft dadurch umgehen, daß man ein anderes Derivat des Stoffes zur Fraktionierung verwendet. So sind Cellulosen und Celluloseacetate nur schlecht dafür geeignet, die Verteilungsfunktionen von Cellulosen zu ermitteln[3]). Sehr günstig sind dagegen Cellulosenitrate. Voraussetzung einer solchen Anwendung ist es selbstverständlich, daß die

---

[1]) G. V. SCHULZ und B. JIRGENSONS, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 105, 137.
[2]) G. V. SCHULZ und E. NORDT, J. prakt. Chem. **155** (1940) 115. [3]) Unveröffentlichte Versuche mit H. J. LÖHMANN.

Überführung des Ausgangsstoffes in sein Derivat streng polymeranalog, d. h. ohne Veränderung des Polymerisationsgrades geschieht[1]).

Bisher wurde die Fraktionierung durch Ausfällung behandelt. Inzwischen wurde von DOLMETSCH und REINECKE[2]) eine Methode entwickelt, durch fraktioniertes Lösen einen polymolekularen Stoff in Anteile verschiedenen Molekulargewichts zu zerlegen. Man geht hierbei in der Weise vor, daß man zunächst durch ein schlechtes Lösungsmittel die niedersten Anteile herauslöst, dann durch Extraktion mit immer besseren Lösungsmittelgemischen Fraktionen steigenden Polymerisationsgrades erhält. Die rechnerische Behandlung einer derartigen Fraktionierung ist vollständig analog der hier für die Fällungsmethode angewandten, nur ist zu bedenken, daß Fraktion I die niedersten Anteile enthält, daß man also bei der Rechnung zuerst den $\varepsilon_t$-Wert einzusetzen hat, der dem niedrigsten angewandten $P^*$ entspricht. Ferner ist die Restfraktion jeweils diejenige mit dem höheren mittleren Polymerisationsgrade. Die Korrektur, die bei der Fällungsmethode für die oberste Fraktion angewandt wurde, ist daher bei der Lösungsmethode auf die niederste Fraktion anzuwenden, da immer die zuerst erzeugte Fraktion die ihr in der Integralfunktion entsprechenden Polymerisationsgrade am schlechtesten erfaßt.

Da die Gleichgewichte bei der Fällungs- und der Lösungsmethode übereinstimmen, ist vom theoretischen Standpunkt aus keine der beiden Methoden vorzuziehen. Vom praktischen Standpunkt aus verdient jedoch die Fällungsmethode den Vorzug, da bei ihr sehr viel bessere Bedingungen dafür vorliegen, daß das theoretische Gleichgewicht tatsächlich erreicht wird. Die Austauschbedingungen bei der Lösungsmethode sind sehr viel ungünstiger, weil die beiden Phasen sich als kompakte Raumgebiete gegenüberstehen, so daß die Moleküle lange Diffusionswege zurücklegen müssen, bis die dem Gleichgewicht entsprechende Konzentrationen in beiden Phasen erreicht sind[3]).

[1]) Über polymeranaloge Umsetzungen vgl. H. STAUDINGER, Organische Kolloidchemie. Braunschweig 1940. S. 113. [2]) H. DOLMETSCH und F. REINECKE, Zellwolle u. Deutsche Kunstseidenz. **5** (1939) 1. [3]) Diese Auffassung wurde neuerdings durch Fraktionierversuche von I. JURISCH (Chem.-Ztg. **64** (1940) 269) bestätigt. Dieser Autor zerlegte Nitrocellulosen einerseits durch Lösen, andererseits durch Fällen in Fraktionen und konnte zeigen, daß die Fraktionierung im zweiten Fall sehr viel wirksamer war.

Freiburg i. Br., Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität.

## Berichtigung

zu der Arbeit

„Über die Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes von Äthylenbromid und Äthylenchlorid"[1]).

Von R. Linke.

In der Tabelle 9 auf S. 260 müssen die Werte der Momente für Äthylenchlorid und Äthylchlorid vertauscht werden, so daß es heißt:

| | |
|---|---|
| Äthylenchlorid | 2·67 – 1·90 |
| Äthylchlorid | 2·03. |

[1]) Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 251.

---

## An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

---

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.